ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er AVRIL 1957.

PRÉSIDENCE DE M. Léon BINET.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

BIOLOGIE. — *La signification des meules à champignons des Macrotermitinæ* (*Ins. Isoptères*). Note (*) de MM. **Pierre-P. Grassé** et **Charles Noirot**.

On sait qu'une sous-famille de Termitidæ, celle des Macrotermitinæ, (il s'agit vraisemblablement d'une famille) habitant l'Afrique et l'Asie tropicales construit dans ses nids, des amas, ou meules, de boulettes de bois ou d'herbe mâché ([1]) sur lesquels poussent des Champignons agaricidæ dits termitophiles du genre *Termitomyces* ([2]). Le mycélium pénètre dans la profondeur de la meule et en couvre aussi la surface (velours); sur la partie superficielle se développent de petites boules ou mycotêtes faites de baguettes conidiophores appliquées les unes contre les autres. A la saison des pluies, sous certaines conditions, des meules donnent la forme sexuée du Champignon dont le carpophore, à l'extrémité d'un long cordon mycélien (pseudorhize), vient s'épanouir hors de la termitière.

Une importante littérature concerne la nature des meules et plusieurs hypothèses ont été émises relativement à leur utilisation par les Termites. Rappelons les principales :

1° Les mycotêtes sont l'aliment des Termites. F. Doflein (1905) ([3]) et E. Bugnion (1914) ([4]) ont soutenu qu'elles servent exclusivement à l'alimentation des larves, et Bugnion a ajouté, du couple royal.

2° N. A. Kemner (1934) ([5]) a prétendu que la meule est le souvenir d'une industrie abandonnée et ne représente plus qu'un aliment de réserve fait de bois à demi digéré.

3° P.-P. Grassé (1944-1945, 1949) ([6]), ([7]) a suggéré que les mycotêtes mélangées à de la salive et servies aux larves par les ouvriers apporteraient au couvain une vitamine ou un facteur de croissance; cette hypothèse a été reprise par Ch. Noirot (1952) ([8]) et les travaux récents de W. A. Sands (1956) ([9]) parlent en sa faveur.

4° H. Smeathman (1781) ([10]), le premier à avoir observé les meules à champignons, a vu dans celles-ci des nourriceries pour le couvain. P.-P. Grassé (1937) ([11]) adoptait cette interprétation, faisant valoir que la meule offre un milieu à humidité constante, un substrat

doux qui dégage une odeur *sui generis* exerçant peut-être une attraction sur les larves et les nymphes des Macrotermitinæ.

5° G. M. Ghidini (1938) ([12]) et M. Lüscher (1951) ([13]) estiment que les meules imbibées d'eau, comme peut l'être une éponge, contribueraient à maintenir constant le degré hygrométrique de l'air dans la termitière. Lüscher soutient en outre que les Bactéries vivant dans les meules, par voie de fermentation, dégagent de la chaleur qui élève la température intérieure du nid.

6° R. Heim (1942) ([14]) a suggéré que les meules semblent bien construites pour favoriser le développement des larves et que l'Agaric termitophile qui pousse sur les meules n'est qu'un commensal gênant le Termite.

Ces interprétations, par leur grand nombre, donnent à penser qu'aucune d'elles n'est assise sur des faits exactement établis.

De nouvelles recherches nous permettent d'apporter des observations positives et non pas seulement des suppositions.

Étudiant le mode de construction et la croissance des meules, nous nous sommes aperçus que celles-ci varient dans le temps et de forme et de structure. *Elles ne sont pas des édifices stables et, dans une termitière en bonne santé, elles sont en constante transformation.*

A. — Voici le cas soigneusement suivi de *Protermes sp.* La meule se présente initialement comme un petit buisson réticulé fait de cordons anastomosés, composés de boulettes de bois mâché agglutinées; elle se couvre d'un revêtement mycélien qui, au sommet des cordons, se dresse en houppettes. Les mailles du réseau sont ensuite remplies de boulettes et la meule acquiert ainsi une structure alvéolaire (P.-P. Grassé, 1945) ([6]). Lorsque la meule atteint cet état, elle est d'ordinaire plus haute que large; c'est alors que les ouvriers la sectionnent selon une surface transversale à peu près concentrique à la face supérieure, située à un niveau correspondant au 1/4 ou au 1/5e inférieur de la hauteur totale. Souvent, ce n'est pas une mais deux, voire trois sections que pratiquent les *Protermes.* Les segments, en forme de calotte sphérique, s'emboîtent les uns dans les autres et s'accroissent, en largeur et en hauteur, par des apports de matériaux sur leurs faces latérales et sur les bords supérieurs des alvéoles. Nous avons à plusieurs reprises observé des meules encore incomplètement sectionnées.

Plus la meule avance en âge, plus sa structure se régularise et prend un aspect géométrique (alvéoles de même taille à grand axe vertical). Mais le fait important, c'est que *les différentes meules superposées sont rongées par leur face inférieure au fur et à mesure qu'elles s'accroissent en hauteur.* De cela, nous sommes sûrs : les traces des morsures, des arrachements par les mandibules des ouvriers sont très nettes et aucun velours mycélien ne recouvre les surfaces entamées; ce qui indique que *la consommation est continue et ne laisse pas au mycélium le temps de recouvrir la section.* L'un de nous (P.-P. Grassé, 1945) ([6]) avait vu et même figuré le mode

d'accroissement en hauteur de la meule, mais il n'avait pas compris que les apports de matériaux sur les bords supérieurs des alvéoles compensent l'enlèvement des parties basilaires. De la sorte, la meule, malgré l'apport constant de nouveaux matériaux, donne l'illusion de la stabilité.

Les boulettes ligneuses fraîchement déposées à la face supérieure des meules sont de teinte noirâtre, les mycotêtes sont localisées surtout aux deux tiers supérieurs des faces internes des alvéoles. La couleur des parois est beige plus ou moins foncé, la teinte se dégradant de haut en bas. C'est la zone située au-dessous de la zone à mycotêtes qui est consommée par les ouvriers qui, probablement mangent aussi les mycotêtes les plus basses.

B. — Les meules des *Macrotermes* présentent, en plus grossier, la même structure et subissent les mêmes transformations que celles des *Protermes*, mais sont toujours isolées et non superposées.

Elles s'accroissent par leur face supérieure et sont rongées par leur face inférieure. Les mycotêtes s'observent dans la zone moyenne, sur les faces internes des alvéoles.

C. — Chez les *Bellicositermes*, les meules d'aspect cérébriforme, ne s'accroissent pas avec la régularité observée chez les deux espèces précédentes. Toutefois, les dépôts de matériaux nouveaux se font surtout sur les bords supérieurs des plis délimitant les circonvolutions; il est aisé de les reconnaître à leur couleur foncée qui tranche nettement sur le beige clair des parties anciennes de la meule. Lorsque les boulettes se composent de débris de Graminées peut-être sèches, mais encore vertes, ce qui se produit souvent chez *Bellicositermes rex*, les parties nouvelles apparaissent en vert sombre sur le reste beige de la meule. Les *Bellicositermes* rongent de préférence la face inférieure de la meule mais ils s'attaquent aussi aux surfaces internes des plis; enfin, les surfaces rongées ne sont pas continues et, sur des atteintes anciennes, on peut voir le velours mycélien qui s'est reformé. Jamais les parties jeunes ne sont mangées.

D. — Les *Odontotermes* consomment aussi leurs meules qu'ils rongent, au moins les espèces observées par nous, par leur face inférieure, au point de les évider. Les mycotêtes sont petites et localisées à la face inférieure des feuillets de la meule.

E. — Le cas d'*Acanthotermes acanthothorax* est quelque peu différent. Les meules que construit ce Termite sont généralement petites et de forme extrêmement variée. Nous considérerons ici seulement les meules globuleuses. Elles sont d'abord fermées et ne montrent aucune trace extérieurement visible de consommation. Par la suite, leur face inférieure est largement ouverte et mangée; on constate que, dans toutes les meules ouvertes, l'intérieur est évidé, rongé. Les apports de matériaux nouveaux se font

surtout à la surface supérieure, sur des plages irrégulières et discontinues, mais nous en avons vu à la face inférieure et sur les parois internes.

F. — Les meules des *Microtermes* nous ont posé un problème délicat; les parties claires occupent toujours le haut de la meule, tandis que vers le bas la meule est grisâtre voire noirâtre. Le velours mycélien est plus épais sur les zones inférieures que sur les supérieures. Les traces d'attaque par les mandibules ne se voient que sur les parties inférieures et souvent elles sont revêtues de velours mycélien. Nous supposons que dans le genre *Microtermes*, à l'inverse de ce qui existe chez les autres Macrotermitinæ, les parties beige-clair sont les plus récentes, et les grisâtres les plus anciennes. Divers faits, qu'il serait trop long de rapporter ici, nous laissent supposer que la meule est très souvent consommée en totalité.

De l'ensemble de nos observations, il résulte : 1° que la meule à champignons n'est jamais un édifice terminé et qu'elle varie dans le temps d'une façon continue; ses pertes en substance, dans une société en équilibre, sont compensées et même au-delà par des apports; elle doit être comprise dynamiquement et non statiquement; 2° que la meule à champignons est, par elle-même, un aliment important de la termitière; c'est faute d'avoir examiné minutieusement et systématiquement les meules qu'on ne s'est pas aperçu plus tôt de ce fait; 3° qu'ordinairement ce sont les parties les plus anciennes de la meule qui sont consommées, c'est-à-dire celles qui ont été le plus longtemps soumises à l'action du Champignon; cette action est attestée par le changement de couleur des matériaux au cours de l'évolution de la meule et par la localisation des mycotêtes sur des surfaces d'âge moyen; 4° qu'en mangeant la meule, le Termite prend un aliment complexe : *a.* des matériaux végétaux (ligneux ou herbacés) et leurs produits de dégradation; *b.* le ou les champignons (*Termitomyces* et *Xylaria*), sous forme de mycélium filamenteux et de mycotêtes; *c.* les substances libérées dans la meule par les champignons.

Dans les hypothèses anciennes, il se peut qu'il y ait une part de vérité. Il est exact que les meules sont le lieu de prédilection du couvain; mais on le trouve en dehors des meules, par exemple dans la cellule royale et dans le feuilleté dépourvu de meules de l'habitacle des *Bellicositermes;* des chambres sans meules sont trouvées couramment pleines de couvain chez les *Microtermes.*

Le tort qu'ont eu nos prédécesseurs et nous-mêmes c'est d'attribuer une valeur alimentaire aux seules mycotêtes, dont la masse, trop faible, ne permet de voir en elles qu'un aliment *non énergétique* valant peut-être par sa teneur en facteurs de croissance. En vérité, il faut considérer que la meule par elle-même est un *aliment normal* des Termites champignonnistes.

Mais cet aliment leur est-il indispensable ?

L'élevage des Termites champignonnistes est difficile à réaliser et

jusqu'ici bien rares sont les biologistes qui l'ont réussi. P.-P. Grassé et Ch. Noirot (1955) [15] ont suivi la fondation et les premières étapes des sociétés de *Bellicositermes* et ont vu la formation de la première meule à champignons, coïncidant avec l'apparition des ouvriers adultes, mais ils n'ont pas étudié le rôle alimentaire de cette meule.

Des groupes de *Bellicositermes natalensis* ont été conservés en bon état pendant 15 mois, ils consommaient les mycotêtes et les meules mises à leur disposition (P.-P. Grassé, 1945) [6]. N. A. Kemner (1934) [5] a signalé que, dans un élevage, des *Macrotermes gilvus* rongèrent les meules. M. Lüscher (1951) [13] a constaté au contraire que *Synacanthotermes* mange tout au plus quelques mycotêtes. Ch. Noirot (1952) [8] a observé que les seuls élevages de *Bellicositermes natalensis* et d'*Ancistrotermes* se développant bien sont ceux qui disposent de meules à champignons. W. A. Sands (1956) [9] a noté que la survie des ouvriers d'*Odontotermes badius* est plus longue en présence de meules fraîches.

En vérité, les élevages réalisés jusqu'ici sont trop peu importants pour nous renseigner sur la nature des aliments que consomment normalement et dont ont besoin les Macrotermitinæ. Il est peu probable que les meules soient l'unique ressource alimentaire des Macrotermitinæ; les ouvriers mangent peut-être des aliments tels qu'ils les prennent dans la nature; mais peuvent-ils se passer de meule, c'est ce que nous ignorons; toutefois il n'est pas de termitière de Macrotermitinæ sans meule à champignons et ceci dès l'apparition des premiers ouvriers.

L'ensemble des faits exposés ci-dessus et de quelques-uns en cours d'étude nous suggère l'hypothèse que voici :

La meule serait un lieu de transformation des matières ligneuses et herbacées agglutinées par l'Insecte. Comme nous l'avons montré, divers faits semblent favorables à l'idée que la matière de la meule se modifie dans le temps; la localisation des mycotêtes laisse supposer que la modification est l'œuvre du Champignon lui-même.

La symbiose entre le Termite et le Cryptogame pourrait à la fois être indirecte par modification du bois qui, sous l'action du Champignon, devient plus assimilable par l'Insecte, et directe par les facteurs de croissance que le Termite trouve dans le Champignon même.

(*) Séance du 25 mars 1957.

(1) Bien que la nature non stercorale des meules à champignons des Macrotermitinæ ait été solidement établie (Bathellier, *Faune colonies françaises*, 1, 1927, p. 125-365; Grassé, 1937 [11]), 1944-1945 [6]), etc), quelques biologistes se réfèrent encore à l'ancienne opinion d'après laquelle la meule n'est qu'un amas d'excréments.

(2) Nous réservons pour une autre publication le cas si particulier du *Sphærotermes sphærothorax* constructeur de meules sans champignons (P.-P. Grassé et Ch. Noirot, *Ann. Sc. Nat., Zool.*, 11e série, 10, 1949, p. 149-166).

([3]) *Verhandl. deuts. zool. Ges.*, 15, 1905, p. 140-149.
([4]) *Bull. Mus. Hist. nat. Paris*, 1914, p. 3-37.
([5]) *Kungl. svenska Vetensk. Handlingar*, 3e série, 13, 1934, p. 1-241.
([6]) *Ann. Sc. nat., Zool.*, 11e série, 6, 1944-1945, p. 97-172 et 7, p. 114-146.
([7]) *Traité de Zoologie*, 11, 1949, p. 501-503.
([8]) *Ann. Sc. nat., Zool.*, 11e série, 14, 1952, p. 405-414.
([9]) *Insectes sociaux*, 3, 1956, p. 531-536.
([10]) *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 71, 1781, p. 139-192.
([11]) *Ann. Soc. Ent. France*, 106, 1937, p. 1-100.
([12]) *Riv. Biol. colon.*, 1, 1938, p. 261-267.
([13]) *Nature*, 167, 1951, p. 34-35.
([14]) *Rev. Scient.*, 1942, 80e année, p. 69-86.
([15]) *Insectes sociaux*, 2, 1955, p. 213-220.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Mesures de probabilité sur un espace de Hilbert séparable*. Note de M. **Joseph Kampé de Fériet.**

Nous élargissons la classe de mesures de probabilité sur l'espace l^2 donnée dans une Note antérieure; nous donnons un critère de convergence forte presque sûre pour une série d'éléments aléatoires indépendants dans un espace de Hilbert.

1. Dans une Note précédente ([1]) nous avons ramené la construction de mesures de probabilité sur les espaces de Banach $L^p(p \geq 1)$ au cas de l'espace de Hilbert l^2; or, toute mesure de probabilité sur R^∞ est une mesure de probabilité sur l^2, si elle satisfait à des conditions, qui peuvent s'exprimer en disant que les coordonnées $[\xi_1, \ldots, \xi_n, \ldots]$ d'un point $x \in R^\infty$ sont des variables aléatoires indépendantes, telles que

$$\sum_1^{+\infty} E(\xi_n^2) < +\infty; \tag{1}$$

$$\sum_1^{+\infty} E(\xi_n^4) < +\infty; \tag{2}$$

ces conditions sont suffisantes pour que

$$\text{Prob}\left[\sum_1^{+\infty} \xi_n^2 < +\infty\right] = 1. \tag{3}$$

C'est ce résultat que nous nous proposons d'élargir, en montrant qu'*il est inutile de supposer les variables aléatoires ξ_n indépendantes et que l'on peut supprimer la condition* (2). L'hypothèse de l'indépendance et les conditions (1), (2) s'étaient introduites parce que, dans notre démonstration, nous avions utilisé le critère de convergence presque sûre de A. Kolmogoroff; mais d'autres critères sont plus avantageux dans notre problème; nous utiliserons celui-ci,

bien connu (2) : si une suite $X_1, \ldots, X_n, \ldots$ de variables aléatoires satisfait la condition

$$\text{(A)} \qquad \sum_1^{+\infty} E(|X_n|) < +\infty,$$

on a

$$\text{(B)} \qquad \text{Prob}\left[\sum_1^{+\infty} |X_n| < +\infty\right] = 1.$$

Ce critère traduit en langage probabiliste le théorème suivant : si une suite $f_1(\omega), \ldots, f_n(\omega), \ldots$ de fonctions non négatives ν-mesurables sur un ensemble Ω satisfait la condition

$$\text{(A')} \qquad \sum_1^{+\infty} \int_\Omega f_n(\omega)\, d\nu < +\infty,$$

alors

$$\text{(B')} \qquad \sum_1^{+\infty} f_n(\omega) \quad \text{converge presque partout sur } \Omega.$$

2. Supposons donc définie, sur une σ-algèbre $\mathcal{G}$ de parties de R^∞, une mesure μ telle que : $(a)\ \mu(R^\infty) = 1$; (b) les coordonnées ξ_n d'un point $x \in R^\infty$ sont μ-mesurables;

$$(c) \qquad \sum_1^{+\infty} \int_{R^\infty} \xi_n^2\, d\mu < +\infty.$$

Par conséquent, définies sur l'espace de probabilité $(R^\infty, \mathcal{G}, \mu)$ les coordonnées ξ_n sont des variables aléatoires, qui peuvent ne pas être indépendantes, simplement soumises à la condition (1). Considérons l'ensemble

$$\mathfrak{X}_0 = \left\{ x : \sum_1^{+\infty} \xi_n^2 < +\infty \right\};$$

il est clair que $\mathfrak{X}_0 \subset l^2$; d'ailleurs, en général, si les variables aléatoires ξ_n ne sont pas indépendantes, l'inclusion est propre (3); comme la condition (1) équivaut pour les variables aléatoires $X_n = \xi_n^2$ à (A), on a donc, en vertu de (B) :

$$(4) \qquad \mu(\mathfrak{X}_0) = 1.$$

3. Le problème est donc résolu chaque fois que l'on connaît sur R^∞ une mesure μ satisfaisant les conditions (a), (b), (c); or la construction d'une telle mesure peut s'obtenir de la façon suivante. Soit $(\Omega, \mathcal{S}, \mu)$ un espace de probabilité quelconque (par exemple l'intervalle $[0, 1]$ muni de la mesure de Lebesgue); donnons-nous une suite de fonctions ν-mesurables $\xi_n(\omega)$, telles que :

$$(5) \qquad \sum_1^{+\infty} \int_\Omega \xi_n(\omega)^2\, d\nu < +\infty;$$

puisque (5) équivaut à (A′), (B′) nous donne

$$(6)\qquad \nu(\Omega_0)=1,\qquad \Omega_0=\left\{\omega:\sum_1^{+\infty}\xi_n(\omega)^2<+\infty\right\}.$$

La transformation $\omega\to x=T\omega=[\xi_1(\omega),\ \ldots,\ \xi_n(\omega)\ldots]$ applique Ω sur une partie de R^∞ : $\mathfrak{X}=T\Omega$; on a $\mathfrak{X}_0=T\Omega_0$. Considérons les ensembles cylindriques $C_k=\{x:(\xi_1,\ \ldots,\ \xi_k)\in B_k\}$, $B_k=$ ensemble borélien arbitraire de $R^k(k=1,2,\ \ldots)$; les fonctions $\xi_n(\omega)$ étant ν-mesurables, on sait que $T^{-1}C_k\in\mathcal{S}$; on peut donc définir une mesure μ_0 sur tous les C_k, en posant $\mu_0(C_k)=\nu(T^{-1}C_k)$; soit μ_0 l'extension (unique) à la σ-algèbre $\mathcal{G}$ de parties de R^∞ engendrée par les C_k; il est clair que

$$(7)\qquad \mu_0(\mathfrak{X}_0)=\nu(\Omega_0)=1.$$

Soit $\mathcal{F}_0$ la σ-algèbre de parties de $\mathfrak{X}_0$ qui sont μ_0-mesurables; désignons par $\mathcal{F}$ la σ-algèbre de parties A de l^2 telles que $A\cap\mathfrak{X}_0\in\mathcal{F}_0$ et posons : $\mu(A)=\mu_0(A\cap\mathfrak{X}_0)$; on a évidemment $\mu(l^2)=\mu_0(\mathfrak{X}_0)=1$. Par conséquent $(l^2,\mathcal{F},\mu)$ est bien un espace de probabilité; en outre μ est une L-mesure, puisque toute fonctionnelle linéaire sur l^2 est représentée par une série convergente de fonctions μ-mesurables.

4. Tout espace de Hilbert séparable $\mathcal{Y}$ étant isomorphe à l^2, à toute L-mesure sur l^2 correspond, en vertu du théorème 1 de la Note précédente ([3]), une L-mesure sur $\mathcal{Y}$; il suffit d'utiliser la transformation :

$$x\leftrightarrow y,\qquad \xi_n=(y,e_n)\qquad (n=1,2,\ \ldots)$$

$[e_1,\ \ldots,e_n,\ \ldots]$ désignant une base orthonormale complète sur $\mathcal{Y}$; bien entendu, si l'on adopte la méthode décrite plus haut, on peut passer directement de Ω à $\mathcal{Y}$ en posant :

$$(y,e_n)=\xi_n(\omega)\qquad (n=1,2,\ \ldots).$$

5. M. Fréchet ([4]) a étendu l'inégalité de Kolmogoroff à des éléments aléatoires indépendants dans un espace de Hilbert séparable. Mais la définition de la mesure qu'il utilise [F-mesure, selon la terminologie de Mlle E. Mourier ([5])] est différente de celle d'une L-mesure; il fallait donc s'assurer que sa démonstration restait valable avec une L-mesure; cette vérification étant faite, on a le résultat suivant :

Soit $x_1,\ \ldots,\ x_n,\ \ldots$ une suite d'éléments aléatoires indépendants dans un espace de Hilbert séparable $\mathfrak{X}$, correspondant chacun à une L*-mesure sur $\mathfrak{X}$; si* $E(x_n)=0$ *pour* $n=1,2,\ \ldots$ *on a*

$$\text{Prob}\left[\sup_{1\leq k\leq n}\|x_1+\ldots+x_k\|\geq\lambda\right]\leq\frac{1}{\lambda^2}\sum_1^n E(\|x_k\|^2),$$

pour tout $\lambda>0$, quel que soit n.

L'intérêt de cette inégalité, c'est qu'elle conduit immédiatement au critère de convergence forte :

THÉORÈME. — *Si les éléments aléatoires indépendants $x_1, \ldots, x_n, \ldots$ vérifient les conditions de l'énoncé précédent et si en outre :*

$$\sum_{1}^{+\infty} E(\| x_n \|^2) < +\infty$$

la série $x_1 + \ldots + x_n + \ldots$ converge fortement presque sûrement.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1119.

(2) *Voir*, par ex. : M. LOÈVE, *Probability Theory*, New York, 1955, p. 173-10 (*b*).

(3) Il est néanmoins facile de donner des exemples, où $\mathfrak{X}_0 \equiv l^2$, bien que les variables aléatoires ξ_n ne soient pas indépendantes.

(4) *La Revue Scientifique*, 82, 1944, p. 500.

(5) *Ann. Inst. H. Poincaré*, 13, 1953, p. 161-244.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La débromhydratation alcaline des dibromocyclohexanes et le principe de l'élimination trans-biaxiale privilégiée.* Note (*) de M. **RAYMOND CORNUBERT** et Mme **MARGUERITE FRONSACQ**.

Toutes ces réactions sont du deuxième ordre; elles peuvent par suite être considérées comme relevant d'un mécanisme commun et être comparées à différents points de vue.

L'un de nous et A. Rio ont précédemment fait connaître (1) une étude de l'action de l'iodure de sodium ou de la soude sur les polybromo cyclohexanes et en particulier sur les 1.2 et 1.4-dibromocyclohexanes, en disant à propos des dérivés disubstitués en 1.2 : l'« ensemble des faits observés s'explique si l'on accepte le principe de l'élimination trans privilégiée, nonobstant le mécanisme ». Bien que couvrant six années de recherches, notre rédaction était prématurée, mais des publications émanant d'autres auteurs l'avaient rendue nécessaire. Nous revenons ici sur la seule action de la soude.

En ce qui concerne cette élimination alcaline d'acide bromhydrique il a déjà été précisé (2) qu'à 70°, on trouve des valeurs à peu près fixes pour une constante de réaction du 2e ordre; toutefois l'isomère dibromé cis en 1.4 réagit si vite à cette température qu'il ne conduit qu'à des valeurs très dispersées. Nous avons, par suite, refait des mesures à la température de 50° et même de 30°. Elles ont donné les résultats suivants dans les mêmes conditions expérimentales évidemment (temps mesuré en heures).

k_2.	A 70° (²).	A 70°.	A 50°.	A 30°.
1.4-trans F 112°...	2,53 ± 0,20	–	0,280 ± 0,01	0,024 ± 0,002
1.4-cis F 49°.....	80 ± 10 (÷)	–	11,2 ± 1	1,02 ± 0,022
1.2-trans........	2,65 ± 0,25	2,80 ± 0,06	0,364 ± 0,025	0,042 ± 0,006
1.2-cis..........	Presque instantané	–	155 ± 25 (÷)	14,1 ± 1

(÷) Nombre donné à titre indicatif.

A une concentration en soude légèrement supérieure, le dérivé dibromé 1.2-cis accuse une constante de 17,35 ± 0,3 à 30°.

Les ordres de réaction sont ainsi les mêmes pour tous ces corps; il en résulte qu'on peut admettre pour les premiers temps de toutes ces débromhydratations, un mécanisme commun, tel celui généralement adopté dans des cas de cette nature, par exemple avec le dérivé 1.2-trans :

Schéma A.

et il devient possible de tenter des comparaisons qualitatives.

Antérieurement ([1]), à propos des dérivés dibromés en 1 et 4, en admettant le principe de la prééminence des formes équatoriales qui se dégageait de maintes expériences de Hassel, donc de la forme diéquatoriale chez le dérivé trans, nous avions conclu, en nous appuyant sur nos résultats cinétiques à 70°, que l'atome de brome axial du corps cis F 49° réagit plus rapidement que les atomes de brome équatoriaux des isomères cis F 49° et trans F 112°. Mais, plus récemment, différents faits sont intervenus qui ont modifié la base de nos raisonnements, ce qui nous a fait retenir, peut-être provisoirement, la déduction suivante : « lorsque l'équilibre des forces inhérentes à une molécule cyclohexanique donnée, ne comporte pas d'interactions dues à des dipôles caractérisés, un composé polyéquatorial est plus stable que son ou ses isomères, et une forme équatoriale peut être plus probable que la forme inversée axiale. Dans le cas contraire (certains dérivés bromés précisément), un isomère connaissant un substituant axial peut représenter l'isomère le plus stable ».

Par ailleurs divers expérimentateurs estiment qu'un dérivé halogéné ou dihalogéné doit réagir par sa forme axiale. A cette conclusion aboutissent Barton et ses collaborateurs ([4]) à propos de dérivés stéraniques

dihalogénés sur atomes de carbone voisins, mais représentant des isomères définis et non des formes inversées d'un isomère déterminé. Barton [5] écrit même : « l'addition de chlore ou de brome aux systèmes cyclohexéniques fournit l'halogénure diaxial comme produit principal », mais cet auteur ne décrit que des expériences concernant des molécules stéraniques.

Le dérivé 1.4-trans dibromé devrait dès lors intervenir par sa forme diaxiale, et non par sa forme diéquatoriale comme nous l'avons admis précédemment. En adoptant cette idée de la réactivité privilégiée des formes axiales, nous parvenons aux interprétations suivantes de nos résultats cinétiques (premiers temps) :

1° *Le dérivé cis*-1.2 (I-I') *réagit nettement plus vite que le dérivé cis*-1.4 III :

Schéma B.

Ceci se conçoit très bien en considérant que le dérivé I perd un atome d'hydrogène tertiaire puisqu'il paraît y avoir formation exclusive du corps II [6] tandis que chez l'isomère III il y a perte d'un atome d'hydrogène secondaire; or on connaît l'activité chimique marquée des atomes d'hydrogène tertiaires. Ceci démontre le couplage de l'atome de brome Br_{1a} et de l'atome d'hydrogène H_{2a} dans la forme I, ou des atomes Br_{2a} H_{1a} dans la forme inversée I'.

2° *Le dérivé dibromé* 1.2-*cis* I-I' (*ou* 1.4-*cis* III) *qui ne contient qu'un atome de brome axial réagit plus vite que l'isomère trans correspondant* IV (*ou respectivement* V) *qui en contient deux dans l'une de ses formes inversées.*

Si l'on admet que seul un atome de brome axial peut intervenir, le dérivé axial-équatorial I-I' est à 100 % de brome actif (50 % du brome total); au contraire le dérivé trans IV représentant un équilibre *aa*(IV) ⇌ *ee* (IV'), ne doit agir que par la forme *aa* au cours du premier temps de la débromhydratation, forme dont un atome de brome joue le même rôle que l'atome de brome axial de l'isomère axial-équatorial dans le stade réglant la vitesse du phénomène; or chez ce dérivé trans IV (ou V), la

concentration en brome actif est alors inférieure à 50 % du brome total. Le dérivé trans doit ainsi réagir moins vite que le dérivé cis correspondant.

3° *Les dérivés trans-*1.2 *et* 1.4 *peuvent avoir des vitesses voisines de débromhydratation.* Il faut remarquer que chez les dérivés trans dibromés en 1.2 et 1.4, respectivement IV et V quant à leurs formes diaxiales,

IV IV′ V V′

Schéma C.

l'atome de brome axial qui disparaît le premier s'élimine avec un atome d'hydrogène secondaire, et que, dans un cas comme dans l'autre, l'atome d'hydrogène engagé subit les mêmes influences de la part des autres éléments axiaux se trouvant du même côté que lui par rapport au noyau. De plus chaque atome de brome axial y est influencé de la même manière par les atomes d'hydrogène axiaux se situant du même côté que lui par rapport au noyau, c'est-à-dire que l'accroissement d'énergie des deux formes biaxiales est la même par interaction stérique des atomes d'hydrogène axiaux. Par contre, chez le dérivé 1.4 le moment dipolaire est nul tandis qu'il est d'environ 2 D chez l'isomère 1.2, pendant que les distances internucléaires théoriques entre atomes de brome *aa* (5,22 A) et *ee* (6,58 A) s'y inversent par rapport à celles concernant l'isomère 1.2 (*aa* 4,57 A et *ee* 3,33 A), ce qui augmente la concentration en forme biaxiale de IV par rapport à V, et le corps dibromé 1.2-trans IV peut ainsi réagir plus vite que l'isomère 1.4 trans V.

De nos données cinétiques il faut déduire, toujours en considérant que le premier temps de la minéralisation du brome règle la vitesse du phénomène, que la concentration en forme *aa* est un peu plus grande pour le dérivé 1.2 que pour l'isomère 1.4, mais aussi que ces deux corps réagissent similairement; la constance observée dans l'ordre des vitesses de réaction à travers la gamme des températures ne peut être l'effet d'un hasard. De la similitude des constantes *k* de IV et V il faut conclure que les effets similaires paraissent dominants, c'est-à-dire que l'effet des atomes d'hydrogène axiaux semble fondamental.

En ce qui concerne l'intervention des atomes de brome axiaux, il ne faut pas oublier que l'expérience nous a montré (¹) que la débromhydratation

de l'hexabromocyclohexane F 252°, hexaéquatorial ([7]), est instantanée à 74° tout comme celles des isomères F : 225° et F : 174° qui, par déduction, comportent obligatoirement au moins un atome de brome axial. Or chez ce dérivé F 252° tous les atomes de brome occupent nécessairement une position axiale dans la forme inversée, et aucun d'eux ne peut s'éliminer en même temps qu'un atome d'hydrogène axial (dans la mesure évidemment où cette forme inversée est concevable en particulier du fait des très fortes interactions stériques liées aux positions relatives « 1.3 » des atomes de brome de chaque côté du cycle).

Cette vitesse considérable de réaction rappelle celle du cis-1.2-dibromocyclohexane; or on conçoit mal chez le corps F 252°, dans les conditions expérimentales utilisées, une transposition d'un atome de brome de position axiale à position équatoriale créant un couple biaxial Br et H, car elle devrait avoir une vitesse pratiquement infinie. Une perte d'acide bromhydrique par élimination cis peut donc être pratiquement instantanée aussi bien que d'autres qui sont de caractère trans pour lesquelles on admet volontiers que l'élimination se poursuit dans un plan par l'intermédiaire de la forme diaxiale, la condition de planéité ne pouvant être réalisée avec un dérivé disubstitué de nature cis.

Ces recherches se poursuivent.

(*) Séance du 18 mars 1957.

(1) R. Cornubert et A. Rio, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 46.

(2) D'après les résultats expérimentaux d'André Rio, *loc. cit.*, p. 72.

(3) R. Cornubert, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 996.

(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1066; *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1048.

(5) *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4284.

(6) R. Cornubert et A. Rio, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 290; *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 867.

(7) Hendricks et Billicke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 3007.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Malformations des paupières obtenues chez l'embryon de poule par action temporaire du refroidissement de l'œuf au cours de l'incubation.* Note de M. **Paul Ancel**.

Au cours de recherches sur l'action tératogène de substances chimiques nous avons antérieurement obtenu des malformations des paupières que nous n'avons jamais observées chez les témoins ni vu signaler dans la littérature. Ces malformations consistaient en l'absence d'une partie des paupières ou en un arrêt de développement empêchant les bords libres des deux paupières d'entrer en contact et laissant ainsi l'œil largement ouvert. Nous nommerons la première variété ablépharie localisée et la

seconde brachyblépharie. Elles avaient été obtenues en déposant une goutte (1/20 ml) d'une solution de certaines substances chimiques sur l'embryon à la 48e heure de l'incubation.

L'ablépharie localisée était apparue après action de la trypaflavine, elle était toujours accompagnée du bec de lièvre compliqué souvent d'une atrophie du demi-bec inférieur.

La brachyblépharie s'était fréquemment montrée après action du sulfate d'ésérine ou de paramino-benzènesulfamide, chez des embryons présentant les caractéristiques achondroplasiques du bec et des membres.

Des figures de ces deux variétés de malformations des paupières ont été données dans notre livre sur la chimiotératogénèse [1].

Nous avons aussi signalé [2] des cas d'ablépharie que nous avions obtenus en localisant des injections de substances chimiques en solution sur la tête d'embryons après 26 à 34 h d'incubation. Les quantités injectées variaient de 1/8 à 2/8 μl et les substances utilisées étaient la trypaflavine, la colchicine, la ricine et une saponine qui se sont toutes montrées capables de produire dans ces conditions l'ablépharie. Mais tous les embryons porteurs de cette malformation étaient aussi exencéphales. L'ablépharie localisée apparaissait ainsi comme une complication inconstante de l'exencéphalie.

En somme nous n'avions jamais obtenu de malformation des paupières chez des embryons qui n'étaient porteurs d'aucune autre malformation de la tête.

Ablépharie. — Nous avons actuellement réalisé cette malformation sans autre malformation de la tête en utilisant la technique suivante : Après prélèvement de 2 cm³ d'albumine, une ouverture de 1,5 cm de diamètre est faite dans la coquille après 72 h d'incubation, elle est fermée par un ruban adhésif et les œufs sont remis à la couveuse à 38°. Lorsque les œufs ont 4 ou 5 jours d'incubation ils sont placés pendant 3 jours dans un local dont la température varie de 16 à 20°. La durée du refroidissement a été dans certains cas de 3 jours consécutifs et dans d'autres de 3 jours divisés en deux périodes séparées par un jour de couveuse.

Le cercle palpébral n'apparaissant nettement qu'au cours du 7e jour chez les témoins, l'ablépharie chez les embryons refroidis pendant 3 jours ne peut être diagnostiquée qu'après le 10e jour. Elle peut l'être dès le 11e jour parce qu'il ne s'agit pas d'une insuffisance dans le développement d'une partie de la paupière pouvant se produire pendant tout le cours de son développement mais d'une agénésie localisée à cette partie du cercle palpébral qui ne s'ébauche même pas.

Les expériences ont été faites sur 105 œufs parmi lesquels 33 seulement sont morts ou ont été prélevés après le 10e jour de l'incubation. 11 embryons ont été trouvés porteurs de la malformation entre le 12e et le 26e jour.

Celle-ci était localisée soit au niveau des commissures soit dans la région moyenne. Les cas observés se répartissent comme suit :

Absence de la région commissurale des deux paupières du côté externe; à droite 1 cas, à gauche 1 cas.

Même absence mais du côté interne 1 cas à gauche 0 à droite.

Absence d'une partie non commissurale de la paupière supérieure 5 cas à droite et 5 à gauche.

Absence de la même partie de la paupière inférieure 1 cas à droite, 0 à gauche.

Absence d'une partie non commissurale des deux paupières 3 cas à droite, 2 à gauche.

En totalisant les cas d'ablépharie observés au cours de ces expériences on en relève 25 ainsi répartis : 2 fois ont été observés 4 cas sur un même embryon 1 fois 3 cas, 6 fois 2 cas et 2 fois un seul cas.

La paupière supérieure s'est en somme montrée plus sensible que l'inférieure si l'on en juge par le nombre des cas observés (17 contre 8) mais aussi par le fait que chez aucun embryon la paupière inférieure n'a présenté seule d'ablépharie tandis que sur 6 embryons la paupière supérieure présentait seule la malformation soit de l'un soit des deux côtés (deux fois de l'un quatre fois des deux) les paupières inférieures étant normalement développées.

Les résultats obtenus par cette technique de refroidissement rappellent ceux que nous avait donnés la trypaflavine avec association du bec de lièvre. Deux de ces 11 embryons porteurs d'ablépharie localisée étaient en effet porteurs d'un bec de lièvre, unilatéral localisé à droite dans un cas et à gauche dans l'autre, et dans un cas d'arrêt de développement du demi-bec inférieur.

La fréquence de la malformation diagnostiquée à partir du 12e jour se résume de la façon suivante :

11 embryons porteurs de la malformation sur 105 : 10,4 %;
sur 33 ayant dépassé le 10e jour : 33,3 %.

25 cas d'ablépharie sur 105 embryons : 23,8 %;
sur 33 embryons ayant dépassé le 10e jour : 75,7 %;
se répartissant en 51,5 % pour la paupière supérieure et 24,2 % pour l'inférieure.

Brachyblépharie. — La technique que nous avons utilisée permet à un certain nombre d'embryons d'atteindre le 16e jour de l'incubation comprenant 13 jours de séjour dans la couveuse, nécessaires pour que les bords libres des deux paupières arrivent au contact comme le montrent les témoins.

Nous n'avons observé chez les embryons morts ou prélevés vivants après le 16e jour de l'incubation qu'un cas de brachyblépharie semblable

à ceux que nous avaient donnés le sulfate d'ésérine et la paramino-benzène-sulfamide et dans lesquels l'œil était largement ouvert. Dans les autres cas où un écart existait entre les bords libres des paupières après le 16e jour nous avons constaté des retards du développement général caractérisés par la longueur du bec et celle du troisième orteil. Dans ces cas la brachyblépharie n'est donc qu'un des signes du retard général et ne peut être considérée comme une malformation.

La technique du refroidissement des œufs dans les conditions où nous l'avons utilisée, apparaît donc comme spécialement adaptée à produire l'ablépharie localisée.

(1) *La chimiotératogénèse chez les Vertébrés*, 1950, Doin, Paris.
(2) *J. Embryol. and exp. Morph.*, 3, 1955, p. 335-354.

M. **Henri Gaussen** fait hommage à l'Académie de la *Carte des précipitations* au Maroc, dressée par MM. G. Roux et lui-même, avec la collaboration de M. F. Bagnouls : *Mazagan, Rabat, Oujda, Marrakech, Ouarzazate, Hammada du Guir*.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire d'Électricité industrielle du Conservatoire national des Arts et Métiers, pour la première ligne, M. *Maurice Bellier* obtient 50 suffrages contre 5 à M. *André Busson* et un à M. *Maurice Beauvilain*; il y a un bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, M. *Maurice Beauvilain* obtient 26 suffrages contre 25 à M. *André Busson*.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne.............. M. **Maurice Bellier**.
En seconde ligne............... M. **Maurice Beauvilain**.

DÉSIGNATIONS.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

— aux Cérémonies organisées par l'Académie des sciences de l'U. R. S. S., à Moscou, à l'occasion du deux cent cinquantième anniversaire de la naissance de **Leonhard Euler**, les 15-18 avril 1957 : M. **Maurice Fréchet**;

— au **Colloque national de Magnétisme commémoratif de l'œuvre de Pierre Weiss**, qui aura lieu à Strasbourg, les 8, 9 et 10 juillet 1957 : MM. **Gustave Ribaud, Gaston Dupouy, Louis Néel, Gabriel Foëx**;

— aux Cérémonies organisées par la **Société chimique de France**, les 16 et 17 juillet 1957, à l'occasion du premier centenaire de sa fondation : le Président de l'Académie, M. **Léon Binet**; le Secrétaire perpétuel pour les sciences chimiques et naturelles, M. **Robert Courrier**; les Membres de la Section de Chimie, MM. **Gabriel Bertrand, Marcel Delépine, Paul Lebeau, Paul Pascal, Charles Dufraisse, Georges Chaudron**; et MM. **Albert Portevin, Louis Hackspill** et **Jacques Tréfouël**.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Traité du Calcul des probabilités et de ses applications, par Émile Borel. Tome I. *Les principes de la théorie des probabilités.* Fascicule IV. *Les principes de la statistique mathématique*, par René Risser et C.-Émile Traynard. Livre I. *Séries statistiques.* (Deuxième édition);

2° Ciba Foundation Colloquia on Endocrinology. Volume 10 : *Regulation and Mode of Action of Thyroid Hormones;*

3° Pierre-A. Vassal. *Gaucherie manuelle et gaucherie oculaire, fréquence et mode de transmission;*

4° Pierre-A. Vassal et P. Voizard. *L'hyperthélie en Afrique du Nord;*

5° Pierre-A. Vassal et H. Pineau. *Étude corrélative des mesures de la tête chez le jeune adulte français (Moyennes, écarts types et intercorrélations);*

6° *La fuerza del mar*, por Juan-Manuel Planas;

7° V. T. Illarionov. *Opyt istoriografii paleolita S.S.S.R.*

Il signale également deux Ouvrages polycopiés : *Dictionary of values of molecular constants (Wave mechanical methods)*. Volume 1. *General introduction.* Edited under the direction of King's College, London and the « Centre de chimie théorique de France », Paris, et *Dictionnaire des grandeurs théoriques descriptives des molécules (selon la mécanique ondulatoire)*. Fascicule II. *Polyacènes et polyphényles (Méthodes des orbitales moléculaires)*. Édité sous la direction du « Mathematical Institute » d'Oxford et du Centre de chimie théorique de France, à Paris.

ALGÈBRE. — *Sur les classes d'algèbres équationnelles et les théorèmes de représentation.* Note de M. **Louis Nolin**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Il existe un procédé général de démonstration des théorèmes de représentation pour certaines classes d'algèbres; appliqué aux algèbres de Boole, il permet d'obtenir le théorème de Stone de manière élémentaire.

1. Une *Algèbre* $\mathcal{A}$ est une suite $\langle A, f_1, \ldots, f_i, \ldots \rangle$ où A est un ensemble non vide quelconque, $f_i (1 \leq i < N$ entier, ou $1 \leq i < \infty)$ une application de A^{k_i} dans A $(1 \leq k_i < M$ entier).

Deux algèbres, $\mathcal{A} = \langle A, f_1, \ldots, f_i, \ldots \rangle$ et $\mathcal{A}' = \langle A', f'_1, \ldots, f'_i, \ldots \rangle$ sont *homologues* (ou encore : appartiennent à la même *espèce*) si, et seulement si, il existe une correspondance biunivoque $\leftrightarrow$ telle que $f_i \leftrightarrow f'_i$ et $k_i = k'_i$ pour tout i.

Soit $\mathfrak{S}$ l'espèce de l'algèbre $\mathcal{A}$, $\{\gamma_1, \gamma_2, \ldots\}$ un ensemble dénombrable tel que $\gamma_i \neq f_j$ pour tous i, j entiers > 0; l'*algèbre des mots* de l'espèce $\mathfrak{S}$, engendrée par $\gamma_1, \gamma_2, \ldots$, est l'algèbre $\mathcal{A}_\infty = \langle A_\infty, f_1, f_2, \ldots \rangle$ où A_∞ est le plus petit sous-ensemble de l'ensemble des suites finies à éléments dans $\{\gamma_1, \gamma_2, \ldots, f_1, f_2, \ldots\}$ qui contient γ_j pour tout entier j et qui est fermé par rapport à la formation des suites $f_i a_1 \ldots a_{k_i}$ à partir des suites $a_1, \ldots, a_{k_i}$.

Soit $\mathcal{E}$ un sous-ensemble de A_∞^2 tel que $\mathcal{E}$ est le graphe d'une relation d'équivalence E sur A_∞ et que pour tout endomorphisme v de $\mathcal{A}_\infty$, $\langle a, b \rangle \in \mathcal{E}$ entraîne $\langle v(a), v(b) \rangle \in \mathcal{E}$; soit $\mathcal{A}_\infty/E = \langle A_\infty/E, f_1/E, f_2/E, \ldots \rangle$ l'algèbre quotient de $\mathcal{A}_\infty$ par E. Une classe $\mathfrak{A}$ d'algèbres d'espèce $\mathfrak{S}$ est dite *équationnelle* (¹) s'il existe un $\mathcal{E}$ tel que $\mathfrak{A}$ est la classe de toutes les algèbres $\mathcal{A}'$ d'espèces $\mathfrak{S}$ pour lesquelles toute application de $\{\gamma_1, \gamma_2, \ldots\}$ dans A' est prolongeable en une application homomorphe de $\mathcal{A}_\infty/E$ dans $\mathcal{A}'$.

La classe des algèbres de Boole est équationnelle.

G. Birkhoff a montré (²) qu'une classe $\mathfrak{A}$ d'algèbres (de même espèce) est équationnelle si et seulement si elle contient toutes les sous-algèbres, toutes les images homomorphes, tous les produits directs d'algèbres de $\mathfrak{A}$.

La classe des algèbres d'ensembles, c'est-à-dire des algèbres dont les éléments sont des sous-ensembles d'un ensemble B et dont les applications sont l'intersection, la réunion et la complémentation par rapport à B est équationnelle.

2. Soit $\mathfrak{A}$ la classe équationnelle d'algèbres d'espèce $\mathfrak{S}$ définie par $\mathcal{E}$; une algèbre $\mathcal{B}$ de la classe $\mathfrak{A}$ est une *algèbre fonctionnellement libre pour* $\mathfrak{A}$ (¹) si et seulement si, pour toute classe équationnelle $\mathfrak{A}'$ d'algèbres d'espèce $\mathfrak{S}$ définie par $\mathcal{E}'$, $\mathcal{B} \in \mathfrak{A}'$ et $\mathcal{E} \subset \mathcal{E}'$ entraîne $\mathcal{E}' \subset \mathcal{E}$.

$\mathcal{A}_\infty/E$ est fonctionnellement libre pour $\mathfrak{A}$: c'est une algèbre libre à une infinité de générateurs de la classe $\mathfrak{A}$.

Tarski a montré ([1]) que toute algèbre de $\mathfrak{A}$ est image homomorphe d'une sous-algèbre d'une puissance directe de $\mathcal{B}$.

3. Soient $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, des classes d'algèbres de même espèce; on a obtenu une *représentation* de $\mathfrak{A}$ par $\mathfrak{B}$ lorsqu'on a montré que toute algèbre de $\mathfrak{A}$ est isomorphe à une algèbre de $\mathfrak{B}$.

Si $\mathfrak{A}$ et $\mathfrak{B}' \subset \mathfrak{B}$ sont des classes équationnelles, il suffit pour cela, en vertu de ce qui précède, de montrer qu'une algèbre fonctionnellement libre de $\mathfrak{A}$ est isomorphe à une algèbre de $\mathfrak{B}'$. $\mathfrak{A}$ sera alors une sous-classe de $\mathfrak{B}'$ donc une sous-classe de $\mathfrak{B}$.

Par exemple, soient $\mathfrak{A}$ la classe des algèbres de Boole et $\mathfrak{B}$ la classe des algèbres d'ensembles. On montre facilement que l'algèbre de Boole à deux éléments, $\mathcal{B}_0 = \langle \{0, 1\}, \wedge, \vee, - \rangle$ est fonctionnellement libre; comme elle est isomorphe à l'algèbre d'ensembles $\mathcal{A}' = \langle \{O, a\}, \bigcap, \bigcup, \complement \rangle$ où a est un ensemble et O le sous-ensemble vide de a, toute algèbre de Boole est isomorphe à une algèbre d'ensembles, c'est-à-dire à une sous-algèbre de l'algèbre de tous les sous-ensembles d'un ensemble. On a ainsi démontré de manière élémentaire le théorème de représentation des algèbres de Boole ([3]) (par des algèbres d'ensembles).

Dans ce cas particulier, on pourrait d'ailleurs procéder autrement. Soient $\mathcal{E}$, $\mathcal{E}'$ définissant les classes équationnelles des algèbres de Boole et des algèbres d'ensembles, respectivement. Comme toute algèbre d'ensemble est une algèbre de Boole, on a $\mathcal{E} \subset \mathcal{E}'$. Or il est facile de montrer que $\mathcal{E} \neq \mathcal{E}'$ entraîne A^2_∞, autrement dit que si $\mathcal{E} \neq \mathcal{E}'$, toutes les algèbres d'ensembles n'ont qu'un seul élément; ainsi $\mathcal{E} = \mathcal{E}'$.

([1]) *Cf.* A. Tarski, *Ann. Math.*, 47, 1946, p. 163-165. On peut se reporter aussi à la Communication de A. Tarski au *Colloque de Logique*, Paris, 1955 (sous presse).

([2]) *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 31, 1935, p. 433-454.

([3]) *Cf.* Stone, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 40, 1936, p. 37-111.

ALGÈBRE. — *Recherche d'invariants de modules usuels.*

Note de M. **Jean Guérindon**, présentée par M. René Garnier.

Des relations entre la théorie de l'irréductibilité et la théorie multiplicative étudiées antérieurement ([1]) sont établies en considérant une classe usuelle de modules, ou modules de Krull, et cela permet de trouver des systèmes d'invariants tous finis.

Si l'on appelle *module de Krull* un module de type fini sur un anneau normal de Krull ([1]), on décrit ainsi une classe étendue de modules d'où l'on fera dériver des hypersocles ([2]) que l'on étudiera au moyen de leurs invariants.

Des exemples de modules de Krull sont donnés par les *images homomorphes*

des anneaux normaux. Par exemple les anneaux locaux complets, les anneaux de fonctions analytiques et les anneaux locaux géométriques ([3]) sont de tels anneaux en tant que quotients d'anneaux locaux réguliers, donc normaux.

Des exemples du cas général sont donnés par : *a*. La clôture intégrale d'un anneau local d'intégrité complet (Nagata); *b*. la clôture intégrale d'un anneau normal nœthérien A dans une extension finie L de son corps des quotients K, supposé de caractéristique O. Plus généralement la clôture intégrale B d'un anneau d'intégrité nœthérien A dans une extension finie L de son corps des quotients K est un module de Krull sur la clôture intégrale A′ de A en K *si et seulement si* B *est de type fini sur* A′. Dans tous les cas B est un anneau normal puisque A′ l'est, suivant Y. Mori et Nagata ([4]).

On se servira pour tout A-module I-adique séparé $\mathfrak{N}$ de la notion suivante, déjà utilisée par Geddes pour les anneaux locaux.

Définition. — *Soit $\mathfrak{N}$ un* A-*module* I-*adique séparé. On appellera « précomplété » de $\mathfrak{N}$ le module produit* $\hat{\mathfrak{N}} = \prod_{n=1}^{\infty} (\mathfrak{N}/I^n \mathfrak{N})$.

On voit alors que le complété I-adique $\mathfrak{N}^\star$ de $\mathfrak{N}$ est un sous-module de $\hat{\mathfrak{N}}$ ([5]). De plus $\hat{\mathfrak{N}}$ détermine de manière unique le sous-module somme directe $\overline{\mathfrak{N}} = \sum_{n=1}^{\infty} (\mathfrak{N}/I^n \mathfrak{N})$ et $\overline{\mathfrak{N}}$ admet un *ensemble dénombrable de générateurs* dès que $\mathfrak{N}$ est de type fini.

Soit $\mathfrak{M}$ un module de type fini sur un anneau normal A, intersection de la famille $A_\tau (\tau \in H)$ de ses anneaux de valuation essentiels $A_\tau = A_{P_\tau}$, si P_τ est l'idéal minimal attaché à A_τ. On posera $P_\tau A_\tau = P'_\tau$. Le module $\mathfrak{M}_\tau$ des quotients de $\mathfrak{M}$ relativement à P_τ est de type fini sur A_τ. Posons

$$\hat{\mathfrak{M}}_{\tau,n} = (\mathfrak{M}_\tau/P'_\tau \mathfrak{M}_\tau) \oplus \ldots \oplus (\mathfrak{M}_\tau/P'^{n}_\tau \mathfrak{M}_\tau)$$

et désignons par $\gamma_{\tau,n}$ la longueur (finie) de ce A_τ-module. Si K est le corps des quotients de A et des A_τ, on a le :

Lemme 1. — *Pour tout τ fixé les entiers $\gamma_{\tau,n}$ déterminent les entiers*

$$f(\tau, n) = \dim_K (P'^{n-1}_\tau \mathfrak{M}_\tau / P'^{n}_\tau \mathfrak{M}_\tau)$$

et inversement.

On établit en effet immédiatement la formule : $\gamma_{\tau,n} = \sum_{j=1} (n-j+1) f(\tau, j)$.

Les invariants classiques d'interirréductibilité de Loewy ([6]) se mettent en évidence en formant les produits $P'^{j}_\tau \hat{\mathfrak{M}}_{\tau,i}$. On a, pour $j \geq i$, $P'^{j}_\tau \hat{\mathfrak{M}}_{\tau,i} = O$ et si l'on pose $\lambda_{\tau,i,j} = \dim_K (P'^{j-1}_\tau \hat{\mathfrak{M}}_{\tau,i} / P'^{j}_\tau \hat{\mathfrak{M}}_{\tau,i})$ on a

$$\lambda_{\tau,i,j} = (i-j+1) f(\tau, j), \tag{1}$$

$$\gamma_{\tau,i} = \sum_{j=1}^{i} \lambda_{\tau,i,j}. \tag{2}$$

Posons $\mathfrak{M}^{\tau} = \overline{\mathfrak{M}}_{\tau} = (\mathfrak{M}_{\tau}/P'_{\tau}\mathfrak{M}_{\tau}) \oplus (\mathfrak{M}_{\tau}/P'^{2}_{\tau}\mathfrak{M}_{\tau}) \oplus \ldots$ On a $\bigcap_{n} P'^{n}_{\tau}\mathfrak{M}^{\tau} = O$ et tout élément de $\mathfrak{M}^{\tau}$ est annulé par une puissance de $P'_{\tau}A_{\tau}$. $\mathfrak{M}^{\tau}$ est un module réduit sur A_{τ}, l'ordinal ultime étant ω ou $\aleph_0$ ([7]). On désignera par $d_{\tau,k}(k = 1, 2, \ldots)$ la suite des invariants d'Ulm-Zippin de $\mathfrak{M}^{\tau}$.

Pour étudier les relations entre les $\gamma_{\tau,n}$, les $f(\tau, n)$ et les $d_{\tau,n}$ pour τ fixé introduisons la suite, uniquement déterminée, des entiers α_{ρ} [avec $0 \leqq \alpha_1 \leqq \alpha_2 \leqq \ldots \leqq \alpha_T \leqq \omega$ et $T = T(\tau)$, $P'^{0}_{\tau} = A_{\tau}$ et $P'^{\omega}_{\tau} = 0$] telle que

$$(3)\qquad \mathfrak{M}_{\tau} \cong (A_{\tau}/P'^{\alpha_1}_{\tau}) \oplus \ldots \oplus (A_{\tau}/P'^{\alpha_T}_{\tau}).$$

On a alors

$$(4)\qquad P'^{n}_{\tau}\mathfrak{M}_{\tau} \simeq (P'^{\inf(n,\alpha_1)}_{\tau}/P'^{\alpha_1}_{\tau}) \oplus \ldots \oplus (P'^{\inf(n,\alpha_T)}_{\tau}/P'^{\alpha_T}_{\tau}),$$

$$(5)\qquad \mathfrak{M}_{\tau,n} = \mathfrak{M}_{\tau}/P'^{n}_{\tau}\mathfrak{M}_{\tau} \cong (A_{\tau}/P'^{\inf(n,\alpha_1)}_{\tau}) \oplus \ldots \oplus (A_{\tau}/P'^{\inf(n,\alpha_T)}_{\tau}),$$

$$(6)\qquad P'^{k}_{\tau}\mathfrak{M}_{\tau,n} \cong (P'^{\inf(k,n,\alpha_1)}_{\tau}/P'^{\inf(n,\alpha_1)}_{\tau}) \oplus \ldots \oplus (P'^{\inf(k,n,\alpha_T)}_{\tau}/P'^{\inf(n,\alpha_T)}_{\tau}).$$

LEMME 2. — *Pour τ fixé la donnée de chacune des quatre suites suivantes détermine les autres* : $\gamma_{\tau,n}$, $f(\tau, n)$, $d_{\tau,n}$ et $(\alpha_1, \ldots, \alpha_T)$.

En effet $P'^{k}_{\tau}\mathfrak{M}_{\tau,n}$ est O si et seulement si l'on a $k \geqq \inf(n, \alpha_{\rho})$ pour tout ρ, et le sous-module $U_{\tau,k}$ formé des éléments de $P'^{k}_{\tau}\mathfrak{M}_{\tau,n}$ qui sont annulés par $P'_{\tau}A_{\tau}$ est la somme directe (pour $n = 1, 2, \ldots$) des modules :

$$(7)\qquad V_{\tau,k,n} = \sum_{\rho=1}^{T} (P'^{\sigma(k,n,\rho)}_{\tau}A_{\tau}/P'^{\inf(n,\alpha_{\rho})}_{\tau}A_{\tau})$$

avec

$$(8)\qquad \sigma(k, n, \rho) = \sup[\inf(k, n, \alpha_{\rho}), -1 + \inf(n, \alpha_{\rho})],$$

et l'on a alors

$$d_{\tau,k} = \sum_{n=1}^{\omega} \sum_{\rho=1}^{T} [\sigma(k-1, n, \rho) - \sigma(k, n, \rho)].$$

On remarque que si l'on a $n \leqq k$, on a $\inf(n, k) = \inf(n, k+1)$ et que si $n \geqq k + 2$ ou a $\inf(n, k) = \inf(n, k+1) - 1 = k$ et le crochet correspondant de la somme double est nul, sauf si l'on a $k + 1 = \alpha_{\rho}$, cas où il vaut 1. Enfin si $n = k + 1$, le premier σ vaut $\inf(k+1, \alpha_{\rho})$ et le second $\inf(k, \alpha_{\rho})$: le crochet vaut 1. Ainsi le crochet n'est pas nul et vaut 1 dans les deux cas :

$$(\text{i})\qquad n = k + 1 \leqq \alpha_{\rho}$$

et

$$(\text{ii})\qquad k + 1 = \alpha_{\rho} < k + 2 \leqq n.$$

On en déduit que $d_{\tau,k}$ vaut ω si et seulement si k est l'un des entiers

$$\alpha_1 - 1, \ldots, \alpha_{\rho} - 1, \ldots, \alpha_T - 1$$

et coïncide dans les autres cas avec le nombre des α_{ρ} (distincts ou non) qui

sont strictement supérieurs à $k+1$, que $f(\tau, n)$ est le nombre des α_ρ supérieurs ou égaux à n et que l'on a

$$(9) \qquad f(\tau, n) = \sum_{\rho=1}^{T} [\inf(n, \alpha_\rho) - \inf(n-1, \alpha_\rho)].$$

On en déduit facilement le lemme 2 et que pour tout τ déterminé les quatre suites de ce lemme déterminent chacune $\mathfrak{M}_\tau$ à un A_τ-isomorphisme près. On a ainsi retrouvé dans ce cas particulier le théorème d'Ulm-Zippin (7) et l'on a de plus le :

Théorème. — *Étant donné un module de Krull $\mathfrak{M}$, de type fini sur l'anneau normal* A, *pour tout anneau fixé A_τ de valuation discrète attaché à* A, *les constantes d'interirréductibilité $\overline{\lambda}_{\tau,i,j}$ déterminent à un $A_{(P_\tau)}$-isomorphisme près le module $\mathfrak{M}_{(P_\tau)}$, si P_τ est l'idéal minimal attaché à A_τ.*

Le problème se poserait de déterminer quelles données supplémentaires sont nécessaires pour déterminer le A-module $\mathfrak{M}$ lui même.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2693 et **243**, 1956, p. 936.

(2) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2042.

(3) *Cf.* J. P. Serre, *Symposium de Tokyo*, 1955.

(4) Nagata, *Mem. Coll. Sc. Kyoto*, 1955, p. 293.

(5) Geddes, *J. London Math. Soc.*, 1954, p. 334.

(6) Grundy, *Proc. Cambridge*, 38, 1942. Les λ sont les invariants d'irréductibilité $\overline{\mu}$ introduits à la section 16, p. 277.

(7) Kaplansky, *Infinite abelian groups*, 1954, sect. 11 et réf. 37.

GÉOMÉTRIE. — *Sur le groupe de la famille des coniques du plan qui ont un élément de contact donné.* Note de M. **René Lagrange**, présentée par M. René Garnier.

On expose un procédé de formation de ce groupe G, et l'on montre qu'il a sept paramètres et qu'il est isomorphe du groupe des similitudes de E_3.

Soit (I, Δ) élément de contact, $\{\Gamma\}$ la famille des coniques en question. Des éléments du groupe G sont les symétries $H_{A,B}$ par rapport aux bipoints (A, B) ; $H_{A,B}$ transforme le point courant M en son conjugué harmonique M_1 par rapport à A, B sur la conique Γ qui passe par M, A, B. Les produits des symétries forment un groupe H, d'ordre 6. En coordonnées trilinéaires (x, y, t) où $I = (1, 0, 0)$ et où Δ est $t = 0$, les éléments de H sont les transformations

$$(1) \qquad \begin{cases} x_1 = \dfrac{\alpha x + \beta}{\gamma x + \delta}, & \alpha\delta - \beta\gamma \neq 0, \\[2ex] y_1 = \dfrac{(\alpha\delta - \beta\gamma) y + e x^2 + 2 f x + g}{(\gamma x + \delta)^2}. \end{cases}$$

On voit que tout élément de H est le produit de deux symétries, sauf si $\gamma = \alpha - \delta = 0$, $\beta \neq 0$, ou si $\gamma = \alpha - \delta = \beta = 0$, $e = f = 0$, $g \neq 0$, qui nécessitent trois symétries. $H_{A,B}\Gamma$ est une droite, pourvu que Γ passe par le pôle de Δ par rapport à (A, B); un raisonnement classique permet d'en déduire que G est l'ensemble $\{H_{A_1,B_1} S H_{A,B}\}$ où (A, B) et (A_1, B_1) sont deux bipoints quelconques et S la transformation projective générale qui conserve (I, Δ). G est ainsi le groupe à sept paramètres des transformations qui se déduisent de (1) en y remplaçant seulement le coefficient $\alpha\delta - \beta\gamma$ de y par un nombre quelconque $k \neq 0$.

Si l'on pose, pour un déplacement de M, $dy/dx = \tau$, $dt = 0$, on voit que, pour toute transformation de H, l'analogue τ_1 pour l'homologue M_1 est tel que $\tau_1 - \tau$ ne dépende que de M; pour G, c'est $\tau_1 - [k/(\alpha\delta - \beta\gamma)]\tau$ qui est indépendant de τ.

Soient deux coniques Γ, Γ' d'équations

$$hy + ux^2 + vx + w = 0, \qquad h'y + u'x^2 + v'x + w' = 0.$$

En chacun des deux points d'intersection, la valeur absolue de

$$\tau - \tau' = \pm \frac{1}{hh'}\sqrt{(hv' - vh')^2 - 4(hu' - uh')(hw' - wh')}$$

est invariante par H; c'est l'écart de Γ, Γ'. En posant $u/h = (\xi - i\eta)/2$, $w/h = (\xi + i\eta)/2$, $v/k = \zeta$, on associe à Γ un point c de E_3, de coordonnées cartésiennes rectangulaires ξ, η, ζ, et $|\tau - \tau'|$ est la distance euclidienne cc' des deux images. On voit ainsi que pour ces images, les homologues de H et G sont respectivement les déplacements et les similitudes.

On obtient les formules d'Olinde Rodrigues pour le passage de c à c_1 en posant $\alpha = \rho - i\nu$, $\beta = -\mu + i\lambda$, $\gamma = \mu + i\lambda$, $\delta = \rho + i\nu$; le rapport de similitude est $k/(\alpha\delta - \beta\gamma)$, et les composantes de la translation sont : $(e-g)/k$, $i(e+g)/k$, $2f/k$. L'image d'un point A du plan est un plan isotrope a, et celle de $H_{A,B}$ est la symétrie par rapport à l'intersection D des deux plans images a, b. Le théorème concernant la formation de H équivaut à la formation de tout déplacement par deux symétries; les deux cas exceptionnels cités correspondent à un déplacement hélicoïdal d'axe isotrope et à une translation isotrope; cette exception s'explique par la nature de la correspondance $\Gamma \leftrightarrow c$.

Signalons encore que, pour que deux coniques Γ_1, Γ_2, d'images c_1, c_2, déterminent une division harmonique sur une conique Γ d'image c, il faut et il suffit que $\widehat{c_1 c c_2} = 1$ dr.

Les transformations infinitésimales de G sont

$$H_1 = \frac{\partial f}{\partial y}, \qquad H_2 = x\frac{\partial f}{\partial y}, \qquad H_3 = x^2\frac{\partial f}{\partial y}; \qquad L = y\frac{\partial f}{\partial y};$$

$$K_1 = \frac{\partial f}{\partial x}, \qquad K_2 = x\frac{\partial f}{\partial x} + y\frac{\partial f}{\partial y}, \qquad K_3 = x^2\frac{\partial f}{\partial x} + 2xy\frac{\partial f}{\partial y};$$

et l'on obtient la structure du groupe des similitudes avec les transformations

$$X_1 = H_3 - H_1, \qquad X_2 = i(H_3 + H_1), \qquad X_3 = 2H_2; \qquad Z = L;$$
$$Y_1 = i\frac{K_1 - K_3}{2}, \qquad Y_2 = \frac{K_1 + K_3}{2}, \qquad Y_3 = -iK_2.$$

Ce mode de formation de G s'applique naturellement aux coniques dont les deux points communs sont distincts, et donne aisément les deux transformations homographiques qui forment un groupe isomorphe du groupe anallagmatique plan, qui n'a plus que six paramètres.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Transformations affines et holonomie.* Note (*) de M. **André Lichnerowicz**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étant donnée une variété V_m à connexion linéaire, on associe à toute algèbre L de transformations infinitésimales affines de V_m un groupe $K_x(L)$ d'automorphismes de l'espace vectoriel T_x tangent en x. Relations avec l'holonomie. Cas des espaces homogènes à connexion linéaire invariante. Espaces homogènes riemanniens et espaces réductifs.

A partir d'une algèbre L d'isométries infinitésimales sur une variété riemannienne, B. Kostant a défini dans des travaux récents ([1]) un groupe d'automorphismes de l'espace vectoriel tangent qui jouit de propriétés remarquables relativement à l'holonomie. Je me propose d'indiquer ici certains résultats relatifs au cas d'une variété à connexion linéaire.

1. Étant donnée une variété différentiable ([2]) V_m munie d'une connexion linéaire ω, une transformation infinitésimale (t. i.) de V_m est dite affine pour ω si elle laisse ω invariante. Il existe une connexion linéaire $\overline{\omega}$ et une seule admettant mêmes géodésiques que ω et une torsion opposée; $\overline{\omega}$ est dite *associée* à ω. Pour que X définisse une t. i. affine relativement à ω, il faut et il suffit que

$$(1) \qquad \nabla_k \overline{\nabla}_j X^i + R^i{}_{j,rk} X^r = 0,$$

où ∇ et $\overline{\nabla}$ sont les opérateurs de dérivation covariante relatifs aux connexions ω et $\overline{\omega}$ et où $R^i{}_{j,kl}$ est le tenseur de courbure de ω. A toute t. i. affine X, faisons correspondre le champ de tenseurs A_X de type (1, 1) défini par

$$(2) \qquad (A_X)^i{}_j = -\overline{\nabla}_j X^i.$$

Pour $x \in V_m$, A_X définit un endomorphisme $A_X(x)$ de l'espace vectoriel T_x tangent en x, dont il est aisé d'indiquer une interprétation géométrique :

Les transformations du groupe à un paramètre $\exp[uA_X(x)]$ peuvent être obtenues, pour u suffisamment petit, en composant le transport par parallélisme relativement à ω de T_x sur $T_{x(u)}$, le long du chemin l_u défini par

$$x(t) = \exp(tX)x \quad (0 \leq t \leq u)$$

avec $\exp(-uX)$. Étant donnée sur V_m une algèbre de Lie L de t. i. affines, les endomorphismes $A_X(x)$ engendrent, pour le crochet usuel, une algèbre de Lie qui est l'algèbre d'un groupe connexe $K_x(L)$ d'automorphismes de T_x. A partir de (1) et de la définition de l'holonomie infinitésimale ([3]), on établit :

Théorème 1. — *Le groupe $K_x(L)$ est sous-groupe du normalisateur connexe $N_0(\sigma'_x)$ du groupe d'holonomie infinitésimale σ'_x de V_m dans le groupe des automorphismes de T_x. Si L est transitive sur V_m $\sigma'_x = \sigma_x$, groupe d'holonomie homogène restreint de V_m et le groupe $K_x(L)$ satisfait à*

$$\sigma_x \subset K_x(L) \subset N_0(\sigma_x). \tag{3}$$

2. Nous supposons dans la suite que V_m admet une structure d'espace homogène $V_m = G/H$ (G effectif) admettant une connexion linéaire invariante ω. Le groupe G définit sur V_m une algèbre L transitive de t. i. affines pour ω et nous désignons par $K_x(G, \omega)$ le groupe $K_x(L)$ correspondant à cette algèbre. Si x_0 est la projection de l'identité de G et si N désigne le normalisateur d'un sous-groupe dans le groupe des automorphismes de T_{x_0}, on a :

Théorème 2. — *Étant donné un espace homogène $V_m = G/H$ (G effectif) à connexion linéaire invariante ω, chaque élément g de G établit un isomorphisme naturel entre $K_x(G, \omega)$ et $K_{gx}(G, \omega)$. De plus le transport le long d'un chemin arbitraire reliant x à x' établit un isomorphisme entre $K_x(G, \omega)$ et $K_{x'}(G, \omega)$. En particulier*

$$\tilde{H} \subset N[K_{x_0}(G, \omega)], \qquad \Psi_{x_0} \subset N[K_{x_0}(G, \omega)]. \tag{4}$$

où $\tilde{H}$ désigne le groupe linéaire d'isotropie et Ψ_{x_0} le groupe d'holonomie homogène de V_m.

Si $\sigma_x = K_x(G, \omega)$ l'espace sera dit à *holonomie normale*. Une variété riemannienne compacte homogène est toujours à holonomie normale (Kostant).

Du théorème 2 et de l'interprétation géométrique de $A_X(x)$ donnée au paragraphe 1, on déduit :

Théorème 3. — *Si, sur un espace homogène $V_m = G/H$ muni d'une connexion linéaire invariante ω, un tenseur ou un champ de sous-espaces vectoriels t vérifie deux des trois conditions suivantes, il vérifie la troisième.*

a. t est invariant par G ;

b. t est invariant par transport relativement à la connexion ;

c. $t(x)$ est invariant par $K_x(G, \omega)$ en un point arbitraire x de V_m.

En particulier si l'espace est à holonomie normale, *t* invariant par transport est nécessairement invariant par G.

Supposons que $V_m = G/H$ soit un espace homogène riemannien et prenons pour ω la connexion riemannienne. Soit P^0_x le plus grand sous-espace de T_x invariant par le groupe d'holonomie σ_x et sur lequel σ_x induit la représentation identité. Si Q_{x_0} est un sous-espace de T_{x_0} invariant par σ_{x_0} et contenant $P^0_{x_0}$ ou lui étant orthogonal et si V_m est simplement connexe, le champ Q invariant

par transport déduit de Q_{x_0} est aussi invariant par G ([4]); Q_{x_0} est donc invariant par $K_{x_0}(G, \omega)$. On peut en déduire :

Corollaire. — *Étant donné, sur un espace homogène riemannien* $V_m = G/H$ (G *effectif*), *un sous-espace* Q_{x_0} *de* T_{x_0} *qui contient* $P^0_{x_0}$ *ou lui est orthogonal, pour que* Q_{x_0} *soit invariant par* Ψ_{x_0} *il faut et il suffit qu'il soit invariant par* σ_{x_0} *et* $\tilde{H}$.

3. Nous supposons que $V_m = G/H$ admet une structure d'*espace homogène réductif*. Si G est l'algèbre de G, H la sous-algèbre correspondant à H, $G = H + M$ ($H \cap M = 0$; $\mathrm{adj}(H) M \subset M$) définit la structure réductive; M définit une connexion linéaire invariante sur l'espace fibré principal G et par suite une connexion linéaire invariante ω, la *connexion linéaire canonique* de la structure. De cette connexion, on déduit une connexion invariante sans torsion $\tilde{\omega}$ admettant les mêmes géodésiques, la *connexion de Cartan* ([5]). On a

Théorème 4. — *Pour un espace homogène réductif, le groupe* $K_{x_0}(G, \omega)$ *coïncide avec le groupe linéaire connexe d'isotropie; le groupe* $K_{x_0}(G, \tilde{\omega})$ *peut être identifié au groupe d'automorphismes de* M *dont l'algèbre est engendrée par les endomorphismes* B_λ ($\lambda \in G$) *de* M *définis par* $\mu \in M \to [\lambda, \mu]_M$.

Nous appelons espace homogène riemannien naturellement réductif un espace homogène $V_m = G/H$ admettant une métrique riemannienne invariante et une structure réductive telles que la connexion riemannienne de la métrique coïncide avec la connexion de Cartan de la structure réductive. Pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit (théorème 3) que le tenseur métrique soit invariant par $K_{x_0}(G, \tilde{\omega})$. Si G est compact, V_m admet toujours une telle structure. De l'existence de lacets géodésiques pour la connexion de Cartan dans chaque classe d'homotopie, il résulte :

Théorème 5. — *Si* $V_m = G/H$ *est homogène riemannien naturellement réductif, le groupe d'holonomie* $\Psi^*_{x_0}$ *d'une connexion linéaire invariante arbitraire* ω^* *satisfait à*

$$\Psi^*_{x_0} \subset \tilde{H} . K_{x_0}(G, \omega^*).$$

Si G *est compact, on a*

$$\tilde{H} . K_{x_0}(G, \omega^*) = \Psi^*_{x_0} . K_{x_0}(G, \omega^*).$$

Dans ce dernier cas, si l'holonomie est normale, en particulier si ω^* est la connexion riemannienne d'une métrique invariante ([6]), il en résulte

$$\Psi^*_{x_0} = \tilde{H} . K_{x_0}(G, \omega^*).$$

(*) Séance du 25 mars 1957.

([1]) B. Kostant, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 80, 1955, p. 528-542; *Proc. Nat. Acad.*, 42, 1956, p. 258-261 et 354-357.

([2]) V_m et la connexion introduite seront supposées de classe C^∞.

([3]) Lichnerowicz, *Théorie globale des connexions*, Cremonese, Rome, 1955, p. 132-137.

([4]) Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1568.

([5]) Nomizu, *Amer. J. Math.*, 76, 1954, p. 33-65. La connexion canonique est la connexion de seconde espèce, au sens de Nomizu, la connexion de Cartan celle de première espèce.

([6]) On retrouve ainsi un résultat qui m'a été signalé par Kostant.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Transformations définies par le groupe d'holonomie infinitésimale.* Note de M. **Raymond Couty**, présentée par M. Joseph Pérès.

Suite de l'étude des transformations $\mathfrak{T}$ définies dans une Note précédente [1]. Application aux variétés pseudo-kählériennes. On obtient des conditions pour qu'une telle variété soit à tenseur de Cartan nul ou symétrique. Cas où les transformations $\mathfrak{T}$ conservent l'élément de volume, on obtient des équations analogues aux équations de Copson et Ruse des espaces harmoniques.

1. Les définitions et notations sont celles d'une Note précédente [1] désignée dans la suite par (I). Reprenons le cas où les transformations locales $\mathfrak{T}$ définies sur la variété $\mathcal{V}_N$ sont conformes, c'est-à-dire où les vecteurs ξ associés vérifient

$$(1) \qquad C_{ij} = \mathcal{L}(\xi) g_{ij} + \frac{2}{N} \delta\xi g_{ij} = 0,$$

De

$$(\partial_{ab} C_{ij})_0 = (\partial_{abc} C_{ij})_0 = 0,$$

on déduit deux égalités tensorielles, en les écrivant dans un repère adapté à la structure pseudo-hermitienne et en utilisant les relations classiques entre les composantes du tenseur de courbure on obtient des équations analogues à celles du paragraphe 2 de (I).

D'où

Théorème 1. — *Soit $\mathcal{V}$ une variété pseudo-kählerienne. Si les transformations $\overset{0}{\mathfrak{T}}$ sont conformes, $\mathcal{V}$ est une variété $\mathcal{H}$. Si la métrique est définie positive et si les transformations $\overset{1}{\mathfrak{T}}$, $\overset{2}{\mathfrak{T}}$ sont conformes, $\mathcal{V}$ est symétrique.*

2. Si les transformations $\mathfrak{T}$ sont des isométries, ce qui se produit en particulier si $\mathcal{V}$ est symétrique, les vecteurs ξ satisfont à

$$(2) \qquad \nabla_k \nabla_j \xi^i = - R^i{}_{jkl} \xi^l.$$

Soit, dans ce cas, Φ un tenseur à dérivée covariante nulle, ses composantes vérifient

$$(3) \qquad \sum_{r=1}^{q} \Phi^{i_1\ldots i_p}_{j_1\ldots j_{r-1} a j_{r+1}\ldots j_q} R^a{}_{j_r kl} - \sum_{r=1}^{p} \Phi^{i_1\ldots i_{r-1} a i_{r+1}\ldots i_p}_{j_1\ldots j_q} R^{i_r}{}_{akl} = 0,$$

on en déduit

$$(\mathcal{L}(\xi)\Phi)_0 = 0 \quad \text{et} \quad \nabla_k(\mathcal{L}(\xi)\Phi) = 0, \quad \text{d'où} \quad \mathcal{L}(\xi)\Phi = 0.$$

Théorème 2. — *Si $\mathcal{V}$ est une variété symétrique, tout champ de tenseurs à dérivée covariante nulle est invariant par les transformations $\overset{0}{\mathfrak{T}}$.*

Étudions maintenant quelle conséquence entraîne pour une variété

riemannienne l'existence d'un champ de tenseurs Φ d'ordre 2 à dérivée covariante nulle invariant par les transformations $\mathfrak{T}$. On a alors

$$(4)\qquad (\partial_{ab}\mathcal{L}(\xi)\,\Phi^{i}{}_{j})_0 = (\partial_{abc}\mathcal{L}(\xi)\,\Phi^{i}{}_{j})_0 = 0.$$

En explicitant et tenant compte de (3) on en déduit deux égalités tensorielles. Supposons la variété pseudo-kählerienne, prenons pour Φ son tenseur canonique et écrivons les égalités tensorielles obtenues dans un repère adapté à la structure pseudo-hermitienne. En utilisant les relations classiques entre les composantes du tenseur de courbure on obtient des égalités identiques à celles obtenues au paragraphe 2 de (I).

D'où

THÉORÈME 3. — *Soit $\mathcal{V}$ une variété pseudo-kählerienne.*

Si la structure presque complexe est invariante par les transformations $\overset{0}{\mathfrak{T}}$, $\mathcal{V}$ est une variété $\mathcal{H}$.

Si la courbure de Ricci est non dégénérée et la structure presque complexe invariante par les transformations $\overset{0}{\mathfrak{T}}$ et $\overset{1}{\mathfrak{T}}$, $\mathcal{V}$ est symétrique.

Si la métrique est définie positive et la structure presque complexe invariante par les transformations $\overset{1}{\mathfrak{T}}$ et $\overset{2}{\mathfrak{T}}$, $\mathcal{V}$ est symétrique.

3. Si $\mathcal{V}$ est harmonique, les transformations $\overset{0}{\mathfrak{T}}$ conservent évidemment l'élément de volume.

Étudions plus généralement une variété $\mathcal{V}$ à élément de volume invariant par les transformations $\overset{0}{\mathfrak{T}}$. On a

$$\mathcal{L}(\xi)\,g = \xi^r\partial_r g + 2g\,\partial_r\xi^r = 0.$$

Or, pour les vecteurs ξ considérés $\partial_r\xi^r = 0$ et la conservation de l'élément de volume se réduit à $\xi^r\partial_r g = 0$.

En introduisant les tenseurs normaux des divers ordres dont les composantes sont données en tout point O et en coordonnées normales d'origine O par

$$(\Lambda^{i}{}_{jabc\ldots l})_0 = (\partial_{bc\ldots l}\Gamma_{j}{}^{i}{}_{a})_0$$

et en raisonnant par récurrence sur n l'on voit que

$$(\partial_{a_1\ldots a_n}\mathcal{L}(\xi)\,g)_0 = 0$$

entraîne

$$(5)\qquad \left(\mathfrak{S}\,\partial_{a_{i}}\xi^{r}\,\Lambda^{s}{}_{s r a_1\ldots a_n}\right)_0 = 0.$$

où $\mathfrak{S}$ est la somme de tous les termes obtenus en remplaçant a_i successivement par $a_1 \ldots a_n$. (5) entraîne les égalités tensorielles

$$\nabla_m(\nabla_n\Lambda^{s}{}_{s a_1\ldots a_n}) - \nabla_n(\nabla_m\Lambda^{s}{}_{s a_1\ldots a_n}) = 0:$$

THÉORÈME 4. — *Toute variété riemannienne à élément de volume invariant par les transformations $\overset{0}{\mathfrak{T}}$ vérifie le système infini de relations*

$$\nabla_m(\nabla_n \Lambda^s{}_{s a_1 \ldots a_n}) - \nabla_n(\nabla_m \Lambda^s{}_{s a_1 \ldots a_n}) = 0.$$

(*) Séance du 25 mars 1957.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 553.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les cas riemanniens de métriques variationnelles $\delta s = f(u, v; du, dv)$.* Note de M. **MARCEL COZ**, transmise par M. Georges Bouligand.

Ayant obtenu, dans un autre travail, certains des cas annoncés, j'établis la possibilité de les déduire *tous* de congruences remarquables.

1. CAS GÉNÉRAL. — L'espace euclidien E_3 étant rapporté à des coordonnées curvilignes par les trois fonctions $x(u, v, w)$, $y(u, v, w)$, $z(u, v, w)$ de classe $C \geqq 1$ et à jacobien non nul, on écrit son élément linéaire :

$$ds^2 = A\,du^2 + 2B\,du\,dv + C\,dv^2 + 2\,dw\,(F\,du + G\,dv) + H\,dw^2 \tag{1}$$

Pour $w_1 < w_2$, on introduit la mesure de l'aire élémentaire ayant pour expression

$$\delta s = \int_{w_1}^{w_2} \sqrt{H(A\,du^2 + 2B\,du\,dv + C\,dv^2) - (F\,du + G\,dv)^2}\,dw. \tag{2}$$

Posant $\delta s = f(u, v; du, dv)$, on choisit (2) comme élément de longueur sur une surface quelconque paramétrée en u et v (1), (2). On introduit ainsi un modèle pour certains types de métriques variationnelles réelles (3).

Pour que δs soit *riemannien*, il faut et il suffit qu'il existe une fonction $\lambda(u, v, w)$ et une forme quadratique $e\,du^2 + 2f\,du\,dv + g\,dv^2$ définie positive à coefficients indépendants de w telles qu'au second membre de (2), la quantité sous le radical se réduise à

$$\lambda^2(e\,du^2 + 2f\,du\,dv + g\,dv^2). \tag{3}$$

D'où l'interprétation géométrique :

Une métrique riemannienne s'obtient dans le seul cas où, étant donné l'élément linéaire de E_3, *il existe une famille de surfaces* $w = w(u, v, c)$ *telles que la correspondance entre deux quelconques de ces surfaces le long des fibres* (courbes $u =$ const., $v =$ const.) *soit une représentation conforme.*

Notant $d\sigma^2$ l'élément linéaire d'une de ces surfaces, et posant $w_u = p$, $w_v = q$, on déduira de (1) la valeur de ce $d\sigma^2$ sous la forme :

$$\begin{aligned} d\sigma^2 = {} & (\overline{A} + 2\,\overline{F}p + \overline{H}p^2)\,du^2 + 2(\overline{B} + Gp + Fq + \overline{H}pq)\,du\,dv \\ & + (\overline{C} + 2\,\overline{G}q + \overline{H}q^2)\,dv^2. \end{aligned} \tag{4}$$

De la proportionnalité des coefficients de (3) et (4) on tirera aisément

$$Hp + F = Hq + G = 0,$$

c'est-à-dire l'intégrabilité nécessaire et seulement de l'équation

(5) $$F\,du + G\,dv + H\,dw = \mathbf{M}_w.\mathbf{M} = 0.$$

D'ailleurs, sans calcul, elle provient de ce que prenant le trinome (>0)

(1′) $$y = (Au'^2 + 2Bu'v' + Cv'^2) + 2(Fu' + Gv')\,x + Hx^2,$$

le minimum se déduit de

(5′) $$Hx_0 = -(Fu' + Gv')$$

d'où proportionnalité de y_0 au descriminant de y [radical de (2)].

On a donc l'énoncé suivant : A, B, C, F, G, H *étant six fonctions des u, v, w, pour lesquelles les six composantes du tenseur de Riemann-Christoffel* (provenant de E_3) *sont nulles, l'intégrabilité de* (5) *et la représentation conforme sont nécessaires et suffisantes pour une métrique riemannienne.*

Conséquences. — *a.* Pour que la correspondance par fibres soit une représentation conforme entre les surfaces $w = \text{const.}$ (surfaces de clivage), il est nécessaire qu'il existe une congruence de courbes admettant cette famille de surfaces comme trajectoires orthogonales.

b. Les seules surfaces de clivage isothermiques livrant une métrique riemannienne (ou admettant la correspondance conforme signalée) font partie d'un système triple orthogonal (S. T. O.) [4].

c. Étant donnée une famille de surfaces w satisfaisant au problème, il y a toujours un changement de coordonnées *conservant les fibres* et ramenant au cas $F = G = 0$. Réciproquement de ce dernier cas on déduit par le changement inverse tous les cas riemanniens.

2. Recherche de solutions dans le cas d'un (S. T. O.). — On est ainsi ramené aux seuls (S. T. O.) à surfaces de clivage isothermiques.

(6) $$ds^2 = A^2(du^2 + dv^2) + C^2\,dw^2.$$

Écrivons les six conditions d'intégrabilité de Lamé :

(7, 1) $$A_{vw} = \left(\frac{A_v}{A} + \frac{C_v}{C}\right)A_w,$$

(7, 2) $$A_{uw} = \left(\frac{A_u}{A} + \frac{C_u}{C}\right)A_w,$$

(7, 3) $$C_{uv} = \left(\frac{A_v C_u + A_u C_v}{A}\right),$$

(7, 4) $$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{C_v}{A}\right) + \frac{\partial}{\partial w}\left(\frac{A_w}{C}\right) + \frac{A_u C_u}{A^2} = 0.$$

(7, 5) $$\frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{C_u}{A}\right) + \frac{\partial}{\partial w}\left(\frac{A_w}{C}\right) + \frac{A_v C_v}{A^2} = 0,$$

(7, 6) $$\frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{A_u}{A}\right) + \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{A_v}{A}\right) + \frac{A_w^2}{C^2} = 0.$$

D'après (7, 6) la courbure totale des surfaces de clivage est $A^{-2}C^{-2}A_{w}^{2}$; d'après (7, 1) et (7, 2) les dérivées premières de $A^{-1}C^{-1}A_{w}$ sont nulles. Donc, *les seules familles de surfaces de clivage admissibles sont à courbure totale constante positive ou nulle.*

Moyennant les conditions de Lamé, il existe un (S. T. O.) et un seul régi par (6). Dès lors, les formules d'Olinde Rodrigue et le théorème de Dupin permettront le calcul des rayons de courbure principaux des surfaces coordonnées. On obtient pour les surfaces de clivage

$$R_u = R_v = AC.A_w^{-1}.$$

Les seules familles de surfaces de clivage admissibles sont les familles de sphères ou éventuellement de plans.

La réciproque d'après laquelle la correspondance par fibres, en ces deux cas, est une représentation conforme, constitue d'autre part un résultat connu. On a donc le résultat annoncé.

(1) G. Bouligand, *Principes de l'Analyse géométrique*, 1, 1949, p. 383.
(2) M. Coz, *Bull. Acad. Roy. Belgique*, 43, nº 5, 1957, p. 139.
(3) G. Bouligand, *Bull. Acad. Roy. Belgique*, 43, nº 5, 1957, p. 133.
(4) M. Coz, *loc. cit.*, p. 143.

PLANS D'EXPÉRIENCES. — *Blocs incomplets partiellement équilibrés à deux classes associées avec quatre répétitions.* Note (*) de Mme **Monique Lafon**, présentée par M. Georges Darmois.

Liste des blocs incomplets partiellement équilibrés à deux classes associées avec quatre répétitions. — Les paramètres satisfont aux conditions suivantes :

$$vr = bk,$$
$$v = n_1 + n_2 + 1,$$
$$\lambda_1 n_1 + \lambda_2 n_2 = r(k-1);$$
$$p_{11}^1 + p_{12}^1 + 1 = p_{11}^2 + p_{12}^2 = n_1,$$
$$p_{12}^1 + p_{22}^1 = p_{12}^2 + p_{22}^2 + 1 = n_2;$$
$$n_1 p_{12}^1 = n_2 p_{11}^2,$$
$$n_1 p_{22}^1 = n_2 p_{12}^2,$$

avec $n_1, n_2 > 0$, $p_{ij}^{u} \geq 0$ ($\lambda_1 \neq \lambda_2$, nous prendrons $\lambda_1 > \lambda_2$).

Autre groupe de conditions dues à Connor et Clatworthy (1954). — Soient

$$\gamma = p_{12}^2 - p_{12}^1,$$
$$\beta = p_{12}^2 + p_{12}^1,$$
$$\Delta = \gamma^2 + 2\beta + 1;$$

$$\alpha_i = \frac{(v-1)\left[(-1)^i\gamma + \sqrt{\Delta} + 1\right] - 2n_i}{2\sqrt{\Delta}} \qquad \text{(les } \alpha_i \text{ sont des entiers positifs ou nuls)},$$

$$x_i = \frac{1}{2}\left[(\lambda_1 + \lambda_2) + (\lambda_1 - \lambda_2)\left\{-\gamma + (-1)^i\sqrt{\Delta}\right\}\right];$$

(*) Séance du 25 mars 1957.

de plus, l'inégalité (A) doit être satisfaite,

(A) $$(r-\lambda_1)(r-\lambda_2) \geqq (\lambda_1-\lambda_2)[(r-\lambda_2)p^1_{12}-(r-\lambda_1)p^2_{12}].$$

Dans le cas particulier où $b < v$, $r = x_2$ et (A) est une égalité.

La résolution de ces équations diophantiennes, dans le cas où $r=4$, a permis de dresser la liste de tous les PBIB existant dans le cas où $r=4$.

Les cas où $r=2$ ayant été traités par Bose (1951), $r=3$ par Roy et Laha (1956).

Résultats :

k.	λ_1.	λ_2.		n_1.	n_2.	v.	b.	p^1_{12}.
2.....	2	1	Un seul PBIB, $v=4$, $b=8$, $n_1=1$, $n_2=2$, $p^1_{12}=0$					
	2	0	Deux PBIB	2	1	4	8	0
				2	2	5	10	1
			La classe μ entier > 0	2	3μ	$3(\mu+1)$	$(6\mu+1)$	0
	1	0	Les 3 PBIB	4	1	6	12	1
				4	4	9	18	2
				4	16	21	42	4
			La classe	4	5μ	$5(\mu+1)$	$10(\mu+1)$	0
3.....	3	2	Il n'existe aucun PBIB dans ces cas					
	3	1						
	3	0						
	2	1	Un seul PBIB	3	2	6	8	2
	2	0	Les 2 PBIB	4	1	6	8	1
				4	4	9	12	2
			La classe	4	$5(3\lambda-1)$	15λ	20λ	0
	1	0	Les 2 PBIB	8	3	12	16	3
				8	6	15	20	3
			La classe	8	$9(\lambda-1)$	9λ	12λ	0
4.....	4	3	Aucun PBIB					
	4	2	Un seul PBIB	1	4	6	6	0
	4	1	Un seul PBIB	1	8	10	6	0
	4	0	La classe	1	4μ	$2(2p+1)$	$2(2p+1)$	0
	3	2	Un seul PBIB	2	3	6	6	0
	3	1	Un seul PBIB	2	6	9	9	0
$k=4$...	3	0	Le PBIB	4	1	6	6	1
			La classe	4	5μ	$5(\mu+1)$	$5(\mu+1)$	0
	2	1	Les 3 PBIB	1	10	12	12	0
				3	6	10	10	2
				4	4	9	9	2
	2	0	Les 3 PBIB	6	1	8	8	1
				6	3	10	10	2
				6	9	16	16	3
			La classe	6	7μ	$7(\mu+1)$	$7(\mu+1)$	0

k.	λ_1.	λ_2.		n_1.	n_2.	v.	b.	p^1_{12}.	
	1	0	Les 8 PBIB	12	1	14	14	1	
				12	2	15	15	2	
				12	3	16	16	3	
				12	12	25	25	6	
				12	15	28	28	5	
				12	27	40	40	9	
				12	32	45	45	8	
				12	36	49	49	6	
			La classe	12	13μ	$13(\mu+1)$	$13(\mu+1)$	0	
$k>4\ldots$	4	1, 2, 3	Ils sont tous obtenus à partir des BIB de paramètres $v^\star=m$, $b^\star=b$, $r^\star=4$, $k^\star=p$, $\lambda=1$, 2, 3, en remplaçant chaque variété par un groupe de n variétés						
	4	0	La classe	$k-1$	$k\alpha$	$k(1+\alpha)$	$4(1+\alpha)$	0	k
	3	2	Les 5 PBIB	40	22	63	6	11	42
				16	10	27	6	5	18
				8	6	15	6	3	10
				4	4	9	6	2	6
				24	66	91	7	11	52
>4	3	1	Il n'existe aucun PBIB						
	3	0	Il n'existe aucun PBIB						
			La classe	$3(2\mu-1)$	2	6μ	8	2	3μ
$k>4\ldots$	2	1	Les 27 PBIB	1320	480	1 701	9	266	756
				6	8	15	10	4	6
				12	12	25	10	6	10
				18	16	35	10	8	14
				27	22	50	10	11	20
				42	32	75	10	16	30
				54	40	95	10	20	38
				72	52	125	10	26	50
				162	112	275	10	56	110
				342	232	575	10	116	230
				4	16	21	12	4	7
				6	20	27	12	5	9
				12	32	45	12	8	15
				20	48	69	12	12	23
				24	56	81	12	14	27
				36	80	117	12	20	39
				60	128	189	12	32	63
				84	176	261	12	44	87
				132	272	405	12	68	135
				276	560	837	12	140	279
				52	196	249	13	32	76
				270	912	1 183	13	152	364
				30	200	231	14	20	66
				60	380	441	14	36	126
				90	545	636	14	56	186
				165	1 010	1 176	14	101	336
				690	4 160	4 851	14	566	1 386

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Aile conique à bords d'attaque subsoniques.* Note de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

Le champ d'écoulement est calculé pour une forme donnée de l'aile. La condition pour que la vitesse reste finie aux bords d'attaque est écrite.

1. P. Germain a montré (¹) que, lorsqu'une aile conique diffère assez peu d'un secteur angulaire plan pour que l'équation relative au potentiel puisse être linéarisée, les composantes u, v, w de la vitesse de perturbation sont les parties réelles de trois fonctions analytiques U, V, W, de la variable $\zeta = \omega + i\xi$; ω et ξ sont fonctions des coordonnées x_1, x_2, x_3 (Ox_1, axe du secteur; Ox_3, normale au secteur). Savoir

$$\operatorname{tg}\omega = \frac{x_3}{x_2}; \qquad \operatorname{ch}\xi = \frac{x_1}{\beta\sqrt{x_2^2 + x_3^2}}; \qquad \beta^2 = \mathrm{M}^2 - 1;$$

M est le nombre de Mach à l'infini.

Entre les fonctions U, V, W existent les relations

$$-\beta\, d\mathrm{U} = \frac{d\mathrm{V}}{\cos\xi} = \frac{d\mathrm{W}}{\sin\xi}.$$

La perturbation est nulle sur le cône de Mach et sa composante w est pratiquement une donnée w_0 sur le secteur, pris pour limite voisine de l'aile.

2. La connexité du domaine de définition de U, V, W, entre l'image du cône de Mach et l'image du secteur angulaire, recommande le changement de variable :

$$\cos\xi = \operatorname{sn}\left[2\mathrm{K}\left(t - \frac{\tau}{2}\right), k\right] = \frac{\theta_2(0, \tau)}{\theta_1(0, \tau)}\,\frac{\theta_3(t, \tau)}{\theta(t, \tau)},$$

$$\sin\xi = \operatorname{cn}\left[2\mathrm{K}\left(t - \frac{\tau}{2}\right), k\right] = i\,\frac{\theta_3(0, \tau)}{\theta_1(0, \tau)}\,\frac{\theta_2(t, \tau)}{\theta(t, \tau)}.$$

Le secteur angulaire correspond à t réel et le cône de Mach à une partie imaginaire de t égale à la moitié du rapport τ des périodes (²), qui est déterminé par la valeur ξ_a de ξ aux bords d'attaque :

$$\operatorname{ch}\xi_a = \left|\frac{x_1}{\beta x_2}\right| = \frac{1}{k} = \frac{\theta_3^2(0, \tau)}{\theta_2^2(0, \tau)}.$$

3. La fonction W, dont la partie réelle est connue aux limites, est définie

par une intégrale

$$2i\pi W = \int_{-1}^{1} w_0(t_0)\, G(t, t_0)\, dt_0;$$

$$G(t, t_0) = Z\left(\frac{t-t_0}{2}, \frac{\tau}{2}\right) + \frac{2i\pi t}{\tau} - \alpha\left[Z\left(\frac{2t-1}{4}, \frac{\tau}{2}\right) + \frac{2i\pi}{\tau}\right] - \beta\left[Z\left(\frac{2t+1}{4}, \frac{\tau}{2}\right) + \frac{2i\pi}{\tau}\right],$$

$$\alpha + \beta = \frac{Z'_2(t_0, \tau) + \dfrac{2i\pi}{\tau}}{Z'_3(0, \tau) + \dfrac{2i\pi}{\tau}} = \frac{Z'_2\left(\tau t_0, -\dfrac{1}{\tau}\right)}{Z'_2\left(0, -\dfrac{1}{\tau}\right)},$$

$$\alpha - \beta = \frac{\theta_3^2(0, \tau)}{\theta_1(0, \tau)\,\theta_2(0, \tau)}\, \frac{\theta(t_0, \tau)\,\theta_3(t_0, \tau)}{\theta_2^2(t_0, \tau)}.$$

La solution du problème de Dirichlet correspondrait à $\alpha = \beta = 0$, mais la fonction G peut avoir des pôles aux images $t = \pm 1/2$ des bords d'attaque, si le courant contourne ces bords. Sa dérivée doit être nulle avec $\sin \zeta$, pour que U et V soient réguliers sur le cône de Mach.

4. Les fonctions U et V sont également définies par des intégrales

$$2\beta\pi U = \int_{-1}^{1} w_0(t_0)\, G_1(t, t_0)\, dt_0, \qquad G_1(t, t_0) = \int \frac{i G_t\, dt}{\sin \zeta},$$

$$2\pi V = \int_{-1}^{1} w_0(t_0)\, G_2(t, t_0)\, dt_0, \qquad G_2(t, t_0) = \int \frac{G_t\, dt}{i \operatorname{tg} \zeta}.$$

Le calcul fournit

$$\begin{aligned} G_1(t, t_0) = {} & \frac{\theta_1(0, \tau)}{\theta_3(0, \tau)}\, \frac{\theta(t_0, \tau)}{\theta_2(t_0, \tau)} \left[Z\left(\frac{t-t_0}{2}, \tau\right) - Z_3\left(\frac{t-t_0}{2}, \tau\right)\right] \\ & - 2\pi\theta_2^2(0, \tau)\, \frac{\theta_1(0, \tau)}{\theta_3(0, \tau)}\, \frac{\theta_1(t_0)\,\theta_3(t_0)}{\theta_2^2(t_0)} \ln\left[\frac{\theta\left(\dfrac{t-t_0}{2}, \tau\right)}{\theta_3\left(\dfrac{t-t_0}{2}, \tau\right)}\right] \\ & + \alpha\, \frac{\theta_1^2(0, \tau)}{\theta_3^2(0, \tau)} \left[Z\left(\frac{2t-1}{4}, \tau\right) - Z_3\left(\frac{2t-1}{4}, \tau\right)\right] \\ & + \beta\, \frac{\theta_1^2(0, \tau)}{\theta_3^2(0, \tau)} \left[Z\left(\frac{2t+1}{4}, \tau\right) - Z_3\left(\frac{2t+1}{4}, \tau\right)\right]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G_2(t, t_0) = {} & -\frac{\theta_2(0, \tau)}{\theta_3(0, \tau)}\, \frac{\theta_3(t_0, \tau)}{\theta_2(t_0, \tau)} \left[Z\left(\frac{t-t_0}{2}, \tau\right) - Z_3\left(\frac{t-t_0}{2}, \tau\right)\right] \\ & + 2\pi\theta_3^2(0, \tau)\, \frac{\theta_2(0, \tau)}{\theta_3(0, \tau)}\, \frac{\theta_1(t_0)}{\theta(t_0)} \ln\left[\frac{\theta\left(\dfrac{t-t_0}{2}, \tau\right)}{\theta_3\left(\dfrac{t-t_0}{2}, \tau\right)}\right] \\ & - \alpha\, \frac{\theta_2^2(0, \tau)}{\theta_3^2(0, \tau)} \left[Z\left(\frac{2t-1}{4}, \tau\right) - Z_3\left(\frac{2t-1}{4}, \tau\right)\right] \\ & - \beta\, \frac{\theta_2^2(0, \tau)}{\theta_3^2(0, \tau)} \left[Z\left(\frac{2t+1}{4}, \tau\right) - Z_3\left(\frac{2t+1}{4}, \tau\right)\right]. \end{aligned}$$

La distribution $w_0(t_0)$ donnée doit satisfaire à des conditions d'intégrabilité pour que W, U, V, soient définis.

5. La vitesse reste finie aux bords d'attaque si les pôles de $G(t, t_0)$, $G_1(t, t_0)$, $G_2(t, t_0)$ en $t = \pm 1/2$ s'éliminent dans les intégrations qui fournissent U, V, W :

$$\int_{-1}^{1} w_0(t_0)(\alpha+\beta)\,dt_0 = 0,$$

$$\int_{-1}^{1} w_0(t_0)(\alpha-\beta)\,dt_0 = 0.$$

La seconde équation est satisfaite si, pour une aile symétrique par rapport à $x_1 O x_3$, $w(t_0)$ est une fonction paire.

6. La première condition s'explicite par

$$\int_{-1}^{1} w_0(t_0)\left[Z'_2(t_0, \tau) + \frac{2i\pi}{\tau}\right] dt_0.$$

Elle est particulièrement facile à former si $w_0(t_0)$ est développé en série de Fourier :

$$w_0(t_0) = \sum_0^{\infty} a_n \cos n\pi t_0,$$

$$Z'_2(t_0, \tau) = 4\pi^2 \sum_1^{\infty} \frac{s(-1)^s}{\operatorname{sh}\left(s\pi\frac{\tau}{i}\right)} \cos(2s\pi t_0),$$

$$a_0 + \sum_1^{\infty} (-1)^s \frac{s\pi\frac{\tau}{i}}{\operatorname{sh}\left(s\pi\frac{\tau}{i}\right)} a_{2s} = 0.$$

Les coefficients d'ordre impair, qui caractérisent l'épaisseur de l'aile, n'interviennent pas dans la condition.

7. La méthode exploitée à l'étude d'écoulements coniques peut être généralisée pour une application à l'étude d'écoulements homogènes d'ordre entier et de combinaisons d'écoulements homogènes d'origines différentes.

(1) *Publication* O. N. E. R. A., n° 34, 1949.
(2) *Publication* O. N. E. R. A., n° 71, 1954.

(8, *avenue Frémiet, Paris*, 16e.)

ASTROPHYSIQUE. — *Les mouvements dans la couronne solaire intérieure.* Note (*) de M. **Audoin Dollfus**, présentée par M. André Danjon.

Les ressources de l'observation nous montrent la matière coronale animée de transformations lentes, attribuables au jeu des forces électromagnétiques en présence d'un milieu ionisé très conducteur, et d'une cause excitatrice mouvante.

La matière très fortement ionisée rendue lumineuse dans la partie

inférieure de la couronne solaire peut être observée en dehors des éclipses en ajoutant au coronographe soit un spectrographe, soit un spectroscope à fente large, soit un filtre polarisant. Ces émissions montrent des structures en arches et en jets qui se modifient lentement au cours de la journée. selon un comportement que nous allons décrire.

Observations avec le spectrographe. — Le coronographe de 20 cm de l'observatoire du Pic du Midi avait été équipé par B. Lyot d'un spectrographe donnant une dispersion de 7 Å/mm. En augmentant la distance focale et en accroissant la définition par sollicitations locales sur le réseau, j'ai pu obtenir de grands spectres des radiations émises par la couronne, sur plaques très contrastées, avec une dispersion de 3,2 Å/mm, une résolution de 20 000 avec une image solaire ayant pour diamètre 45 mm.

La radiation 6 374 Å émise dans la couronne par le Fe X brille dans une région spectrale très bien dégagée de raies de Fraunhofer et elle offre un critère sensible pour la mise en valeur de faibles vitesses radiales. Pendant toute la durée des poses on enregistrait simultanément la raie 6 383 du Ne pour servir de repère de longueur d'onde. 35 spectres ont été examinés par le procédé de Evershed en superposant un positif avec un négatif de contraste unité, inversé face pour face, et en amenant successivement en superposition la raie coronale et la raie de comparaison par translations mesurables. Ils ont donné les déplacements radiaux de la matière illuminée en une centaine de régions distinctes de la couronne comprises entre 0',5 et 4' du bord solaire. Après déduction des déplacements dus à la rotation solaire, voici pour 100 cas le dénombrement des vitesses observées :

Au voisinage de.............	0	0,5	1,0	1,5	2,0 km/s
Nombre de cas..............	35	19	10	2,5	0,5

Les mouvements de matière le long de la ligne de visée restent la moitié du temps inférieurs à 0,5 km/s. On remarque la relative immobilité des masses coronales, en regard des mouvements rapides dont la matière des protubérances est l'objet dans le milieu même de cette enveloppe gazeuse.

Exceptionnellement, des nodosités brillantes, sections par la fente du spectrographe d'arches lumineuses, se déplacent plus rapidement; l'une d'entre elles montra un mouvement localisé atteignant 3,8 km/s.

Observations avec le filtre polarisant. — Le filtre installé récemment sur le coronographe (1), (2) m'a déjà donné une centaine de clichés montrant tout autour du Soleil la forme des jets émettant la radiation 5 303 Å du Fe XIV et permettant de suivre simultanément les évolutions des quatre zones actives.

Des séries d'images ont été effectuées toutes les 15 mn pendant plusieurs jours.

Des taches lumineuses apparaissent ou disparaissent le plus souvent sur place. Souvent aussi la lumière semble courir le long de trajectoires, avec des vitesses de plusieurs kilomètres par seconde, beaucoup plus rapides que celles manifestées radialement par les spectres. Il s'agit donc bien, comme l'avait déjà supposé B. Lyot (³), du déplacement de l'excitation lumineuse, plutôt que du mouvement de la matière elle-même. Les illuminations successives progressent généralement le long des arches déjà existantes; quelquefois elles inaugurent au contraire des figures nouvelles. Dans la durée d'une journée l'aspect d'ensemble est rarement très modifié; il est plutôt modelé dans le détail, autour d'une structure générale permanente.

D'un jour à l'autre j'ai même vu une structure d'abord profondément modifiée se reconstruire le lendemain dans la même forme initiale, presque exactement.

Observations avec le spectroscope. — La radiation jaune 5 694 Å brille généralement dans de petites régions bien localisées dans la couronne au-dessus des grandes taches solaires. En ouvrant la fente du spectroscope et déplaçant l'image, on observe la forme de l'émission. Des taches émissives en 5 694 Å enveloppent quelquefois par places les arches d'hydrogène lumineux de certaines protubérances, accompagnées d'émissions 5 303 Å. Le 5 mai 1950 une protubérance avec vives lueurs coronales s'anima brusquement d'un mouvement d'envol avec très grandes vitesses radiales et déplacements transversaux d'environ 300 km/s; la nodosité coronale associée 5 303 Å s'éteignit aussitôt, sur place; l'émission 5 694 Å s'affaiblit sans aucun mouvement, puis disparut progressivement; les spectres immédiatement obtenus ne montraient ni élargissement, ni déplacement de la raie. Plusieurs heures après les arches de la protubérance se reformaient et les radiations coronales s'illuminaient à nouveau, sur place, comme réexcitées par une même cause passagèrement résorbée.

Interprétation. — Les résultats précédents peuvent être confrontés avec la théorie des forces électromagnétiques qui doivent régir le mouvement de la matière coronale ionisée très conductrice, en présence de champs magnétiques. La matière est organisée le long de surfaces équipotentielles en structures que la conductibilité électrique rend peu mobiles; elle s'illumine par places, et sur place, sous l'effet d'excitations locales, quelquefois passagères, qui souvent se propagent. Dans les arches, dans les jets, la matière elle-même se déplace quelquefois lentement le long de ces surfaces. Elle serait entraînée aussi, quelquefois, avec l'ensemble des formes magnétiques.

Les jets coronaux, là où ils sont illuminés, matérialisent à notre observation la configuration du champ magnétique; ils établissent sa relative immobilité.

(*) Séance du 25 mars 1957.

(1) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1717.

(2) *Rev. Optique*, **35**, 1956, p. 624.

(3) *Ann. Aph.*, **7**, 1944, p. 31.

ASTROPHYSIQUE. — *Photométrie photoélectrique de la comète Arend-Roland (1956 h) avant son passage au périhélie.* Note (*) de M. **Armand Delsemme**, Mme **Delphine Delsemme-Jehoulet** et M. **François Lenouvel**, transmise par M. Pol Swings.

Six observations photoélectriques en deux couleurs de la comète Arend-Roland (1956 h) ont permis de déterminer la magnitude absolue et le facteur n (taux de variation de la brillance avec la distance héliocentrique), pour des distances héliocentriques variant de 2,60 à 0,98 unités astronomiques avant le passage au périhélie.

L'observation photoélectrique de la comète Arend-Roland (1956 h) étant devenue difficile fin février, par suite de son rapprochement du Soleil, nous nous sommes rendus à l'Observatoire du Pic-du-Midi afin de profiter de ses conditions exceptionnelles d'observation.

Du 25 février au 3 mars, cinq observations photoélectriques en deux couleurs ont été réalisées, quoique la comète était à moins de 20° au-dessus de l'horizon au coucher du Soleil, lors des dernières observations. Par ailleurs, l'un des auteurs (F. Lenouvel) avait, le 1er février, observé la comète dans des conditions bien plus favorables, puisqu'elle était encore à près de 60° du Soleil.

Nous avons utilisé le télescope Gentili de 60 cm d'ouverture et de 14,50 m de focale cassegrain, équipé d'un photomultiplicateur de Lallemand (1). Les filtres employés sont : 1° le filtre de Schott OG 4 de 1 mm d'épaisseur, qui donne environ les magnitudes photovisuelles V du système Johnson-Morgan (2) et 2° la combinaison des filtres de Schott BG 12 de 1 mm et GG 13 de 4 mm, donnant à peu près les magnitudes photographiques B du même système.

Pour être certains de mesurer la magnitude globale du noyau et de la chevelure, des diaphragmes de diamètres croissants ont été essayés; les résultats obtenus ont montré que le diamètre photoélectrique de la chevelure était de l'ordre de 2 minutes d'arc. Par la suite, nous avons utilisé un diaphragme délimitant au foyer de l'instrument un champ de 2′36″.

Chaque jour, la comète fut recherchée dès le crépuscule et suivie jusqu'à l'horizon. Pour déterminer les coefficients d'extinction des masses d'air croissantes dans le voisinage de l'horizon, nous en avons fait l'étude de la façon suivante : l'étoile $\varkappa$ Ceti a été observée pour des séc z variant de 1,8 à 25. Notre choix s'est porté sur cette étoile pour différentes raisons : tout d'abord, elle est l'une des étoiles standards de la liste de Johnson-

Morgan dont l'indice de couleur est voisin de celui observé pour la comète (B — V = + 0,7), et, d'autre part, sa déclinaison favorable la fait se coucher à peu près au même point de l'horizon que la comète. Les coefficients d'extinction de $\varkappa$ Ceti, dans les deux couleurs utilisées, ont été reportés sur un diagramme en fonction des masses d'air traversées; les masses d'air ont été employées de préférence aux séc z car, au-delà de séc $z = 5$, les masses d'air ne peuvent être assimilées aux séc z; il est remarquable de constater que tous les points obtenus se placent en ligne droite, à moins de 0,02 magnitude près, pour des masses d'air allant jusqu'à 15 fois la masse d'air au zénith. Les coefficients d'extinction zénitale trouvés sont les suivants : V (jaune) : 0,14 magnitude; B (bleu) : 0,20 magnitude.

Nous avons pu contrôler que ces coefficients représentent des chiffres moyens pour le Pic-du-Midi. Si l'on compare ces valeurs à celles publiées à l'issue de l'Astronomical Photoelectric Conference (Flagstaff, Arizona, 1953), on constate que l'Observatoire du Pic-du-Midi jouit de conditions exceptionnelles d'observation photoélectrique.

Le tableau suivant résume les résultats des observations, les magnitudes étant ramenées en dehors de l'atmosphère :

1957.	T. U.	Observateurs.	B.	V.	B-V.
Fév. 1	20 : 00	F. Lenouvel	10,37	9,47	+ 0,90
25	19 : 10	A. et D. Delsemme	8,2	7,5	+ 0,7
27	19 : 10	»	8,0	7,3	+ 0,7
28	19 : 10	»	7,8	7,2	+ 0,6
Mars 1	19 : 15	»	7,5	6,8	+ 0,7
3	19 : 07	»	–	6,8	–

Dans les conditions habituelles, les magnitudes sont déterminées avec une approximation de 0,02, ce qui est le cas pour la mesure du 1er février; par contre, les observations suivantes ayant dû se faire avec des masses d'air élevées (de 7 à 16), les magnitudes n'ont pu être déterminées qu'avec une approximation variant de ± 0,05 pour les premières à ± 0,1 pour la dernière. Les valeurs trouvées ont donc été arrondies au dixième de magnitude le plus voisin.

En nous basant sur les valeurs de Δ et r données par Miss L. Oterma et I. Hasegawa ([3]) et en représentant nos observations par la formule classique :

$$m = H_0 + 2,5 \log \Delta + 2,5 n \log r,$$

où

m, magnitude observée;

Δ, distance géocentrique;

H_0, magnitude pour $r = 1$;

r, distance héliocentrique;

n, taux de variation de la brillance avec la distance héliocentrique;

nous avons trouvé (de 1,5 à 0,9 U. A. du Soleil) :

$H_0 = 6,27$ et $n = 5,9$ pour les magnitudes B (photographiques);
$H_0 = 5,62$ et $n = 5,3$ pour les magnitudes V (photovisuelles).

Le facteur n photographique est supérieur au facteur n photovisuel, ce qui exprime aussi que l'indice de couleur vire vers le bleu au fur et à mesure que la comète se rapproche du Soleil.

Par ailleurs, l'observation du 1er février combinée à la moyenne des observations photographiques antérieures effectuées par Arend, Purgathofer, Waterfield et Dick (4) a donné (de 2,6 à 1,5 U. A. du Soleil) :

$H_0 = 8,0$ et $n = 2,1$ pour les magnitudes B (photographiques).

Cette dernière valeur de n, voisine de la valeur théorique $n = 2$ pour un corps sphérique réfléchissant simplement la lumière solaire, indique que la comète n'a pratiquement rien émis jusqu'à 1,6 U. A. du Soleil. On doit donc supposer, entre autres, que les bandes de C_2 et CN — émissions moléculaires apparaissant habituellement avec le plus d'intensité — n'ont commencé à être importantes qu'à partir d'une distance voisine de 1,6 U. A. De plus, l'indice de couleur n'a nettement viré vers le bleu qu'entre 1,6 et 1,0 U. A., ce qui semble bien appuyer l'hypothèse précédente. Des spectres de la comète pourront sans doute confirmer ce fait.

Par ailleurs, à 1 U. A. l'émission de la comète était environ cinq fois supérieure à la lumière solaire réfléchie, comme l'indique la comparaison des deux magnitudes absolues photographiques; le continuum interviendra donc vraisemblablement pour 20 % de la lumière totale dans les spectres pris à environ 1 U. A. du Soleil.

Il sera du plus haut intérêt de comparer nos résultats avec les données spectrales ainsi que de confronter les comportements de la comète avant, pendant et après son passage au périhélie.

Il importe encore de souligner que, d'après nos éphémérides, la comète atteindra la magnitude — 1,3 le 11 avril avec un indice de couleur 0,0 et dépassera la magnitude + 2 entre le 27 mars et le 27 avril. Des observations photoélectriques en plein jour seront donc possibles entre ces dates.

(*) Séance du 18 mars 1957.

(1) Cette installation est la même que celle décrite par F. Lenouvel dans : *Astronomical Photoelectric Photometry*, A. A. A. S., Washington, 1953, p. 89-92.

(2) H. L. Johnson et W. W. Morgan, *Ap. J.*, 117, 1953, p. 313.

(3) Circulaires n° 1577 du 15 décembre 1956 et n° 1580 du 10 janvier 1957 du Bureau Central des Télégrammes astronomiques de l'U. A. I., Copenhague.

(4) Circulaires n° 1570, 24 novembre 1956; n° 1580, 10 janvier 1957; n° 1581, 15 janvier 1957 du Bureau Central des Télégrammes astronomiques de l'U. A. I., Copenhague.

(Observatoire de l'Irsac à Lwiro, Congo Belge; Institut d'Astrophysique de l'Université de Liége; Observatoire du Pic-du-Midi.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les états de spin des champs tensoriels et comparaison à ceux des champs de spin maximum entier de la théorie de fusion.* Note (*) de M. **Tzou Kuo-Hsien**, présentée par M. Louis de Broglie.

La composition des champs tensoriels à l'égard des états de spin est analysée par une considération générale basée sur le théorème de Clebsch-Gordan. On démontre qu'un champ tensoriel de rang n a une même composition de spin que le champ de spin maximum n entier de la théorie de fusion.

Dans la théorie de fusion de M. L. de Broglie [1], les champs de spin maximum entier peuvent tous être représentés par des variables tensorielles. Ainsi par exemple le champ de spin maximum 1 est composé d'un champ vectoriel de divergence nulle de spin 1 et d'un champ pseudoscalaire de spin 0 avec en outre une composante scalaire nulle. Le champ vectoriel, qui obéit à des équations de champ du type dalembertien sans être soumis à aucune condition supplémentaire, est composé lui aussi d'un spin 1 et d'un spin 0 [2]. D'autre part, en général, dans le cas du champ de spin maximum n entier, le nombre des constantes arbitraires dans une onde plane [1], c'est-à-dire le nombre des composantes non nulles et indépendantes est $2^{2n} = 4^n$, qui est égal au nombre des composantes d'un tenseur de rang n. Nous allons démontrer par une considération générale qu'un champ tensoriel de rang n a, en fait, une même composition, à l'égard des états de spin, que le champ de spin maximum n entier de la théorie de fusion.

Pour prévoir la composition de spin des champs obtenus par fusion, M. L. de Broglie a adopté une méthode de produit symbolique basée sur le théorème de Clebsch-Gordan de la théorie des groupes [1]. Soient deux groupes irréductibles avec représentations irréductibles D_i et D_j respectivement. Le produit des deux groupes est aussi un groupe qui se décompose en des sous-groupes irréductibles selon le théorème suivant :

$$D_i \times D_j = D_{i+j} + D_{i+j-1} + D_{i+j-2} + \ldots + D \qquad . \tag{1}$$

Ce théorème peut être appliqué également aux champs tensoriels pour examiner leur composition de spin. Ceci sera basé sur le fait qu'à l'égard des états de spin, un tenseur de rang n peut être considéré comme le produit de n vecteurs. Nous représentons symboliquement un champ vectoriel, A_λ, par $\mathcal{D}_1$, qui n'est pas irréductible au point de vue du spin, mais qui se décompose en deux représentations irréductibles selon

$$\mathcal{D}_1 = D_1 + D_0, \tag{2}$$

où D_1 représente le champ composant de spin unique 1 et D_0 celui de spin 0 [2]. Pour un champ tensoriel de rang 2, considéré comme $A^{(1)}_\lambda \times A^{(2)}_\rho$, la représen-

tation est alors

$$\mathcal{O}_2 = \mathcal{O}_1 \times \mathcal{O}_1 = (D_1 + D_0) \times (D_1 + D_0)$$

$$(3) \qquad = D_1 \times D_1 + D_1 \times D_0 + D_0 \times D_1 + D_0 \times D_0$$

$$(4) \qquad = D_2 + 3D_1 + 2D_0.$$

Le champ tensoriel de rang 2 se compose ainsi d'un spin 2, de trois spins 1 et de deux spins 0. Il a donc la même composition de spin que le champ de spin maximum 2 de la théorie de fusion. De même, un champ tensoriel de rang 3, considéré comme $A_\lambda^{(1)} \times A_\rho^{(2)} \times A_\sigma^{(3)}$, a pour représentation

$$(5) \qquad \mathcal{O}_3 = \mathcal{O}_1 \times \mathcal{O}_1 \times \mathcal{O}_1 = (D_1 + D_0) \times (D_1 + D_0) \times (D_1 + D_0)$$
$$= D_3 + 5D_2 + 9D_1 + 5D_0.$$

Tout comme le champ de spin maximum 3, le champ tensoriel de rang 3 est composé lui aussi d'un spin 3, de cinq spins 2, de neuf spins 1 et de cinq spins 0. Cette analyse des états de spin peut s'appliquer aux champs tensoriels de rang quelconque.

Dans la théorie de fusion, il s'agit en fait des produits du type

$$D_{\frac{1}{2}} \times D_{\frac{1}{2}} \times \ldots \times D_{\frac{1}{2}}.$$

Mais, selon le théorème de Clebsch-Gordan,

$$(6) \qquad D_{\frac{1}{2}} \times D_{\frac{1}{2}} = D_1 + D_0 = \mathcal{O}_1.$$

On peut donc conclure qu'en général, la composition de spin du champ tensoriel de rang n est la même que celle du champ de spin maximum n entier de la théorie de fusion.

Pour voir comment, en réalité, les états de spin d'un champ tensoriel se décomposent étape par étape en conformité avec le théorème de Clebsch-Gordan, nous étudions comme exemple le cas du champ tensoriel de rang 2, $A_{\lambda\rho}$. Pour un champ vectoriel, la décomposition des états de spin s'effectue selon le schéma [2]

$$A_\lambda = B_\lambda + \varkappa^{-1} \partial_\lambda C, \qquad \partial_\lambda B_\lambda = 0.$$

Alors le champ $A_{\lambda\rho}$ doit se décomposer d'abord selon

$$(8) \qquad A_{\lambda\rho} = A_\lambda^{(1)} \times A_\rho^{(2)} = (B_\lambda^{(1)} + \varkappa^{-1} \partial_\lambda C^{(1)}) \times (B_\rho^{(2)} + \varkappa^{-1} \partial_\rho C^{(2)})$$
$$= B_{\lambda\rho} + \varkappa^{-1} (\partial_\lambda B_\rho + \partial_\rho B'_\lambda) + \varkappa^{-2} \partial_\lambda \partial_\rho C,$$

où $B_{\lambda\rho} = B_\lambda^{(1)} \times B_\rho^{(2)}$, $B_\lambda = C^{(1)} \times B_\lambda^{(2)}$, $B'_\lambda = B_\lambda^{(1)} \times C^{(2)}$ et $C = C^{(1)} \times C^{(2)}$; et nous avons pris une convention symbolique de mettre toutes les variables sous tous les signes de dérivée, s'il y a lieu. Le schéma (8) représente justement la décomposition (3), où $D_1 \times D_1$, $D_0 \times D_1$, $D_1 \times D_0$ et $D_0 \times D_0$ sont exactement les représentations de $B_{\lambda\rho}$, B_λ, B'_λ et C respectivement.

En général, pour effectuer la décomposition complète des états de spin d'un

champ tensoriel, trois procédés sont nécessaires [2] : (i) décomposition à l'aide de la divergence nulle, (ii) celle à l'aide de la symétrie du tenseur, et (iii) celle à l'aide de la trace nulle. Dans le cas du rang 2, le schéma (8) ne représente que le procédé (i). Il faut encore décomposer $B_{\lambda\rho}$ avec les deux autres procédés. Avec le procédé (ii), on a

(9) $$B_{\lambda\rho} = B_{(\lambda\rho)} + B_{[\lambda\rho]},$$

où $B_{(\lambda\rho)}$ est la partie symétrique et $B_{[\lambda\rho]}$ la partie antisymétrique de $B_{\lambda\rho}$. Ensuite, le procédé (iii), appliqué à $B_{(\lambda\rho)}$, nous donne [2]

(10) $$B_{(\lambda\rho)} = \overline{B}_{(\lambda\rho)} + d_{\lambda\rho}\,\overline{C}, \qquad \overline{B}_{(\lambda\lambda)} = 0,$$

où $d_{\lambda\rho} = \delta_{\lambda\rho} - \chi^{-2}\,\partial_\lambda\,\partial_\rho$. La combinaison des deux procédés s'écrit

(11) $$B_{\lambda\rho} = \overline{B}_{(\lambda\rho)} + B_{[\lambda\rho]} + d_{\lambda\rho}\,\overline{C},$$

ce qui correspond exactement au théorème de Clebsch-Gordan exprimé ici par

(12) $$D_1 \times D_1 = D_2 + D_1 + D_0,$$

car D_2 est la représentation irréductible de $\overline{B}_{(\lambda\rho)}$ et D_1 et D_0 celles de $B_{[\lambda\rho]}$ et $\overline{C}$ respectivement. Le schéma complet de décomposition des spins s'obtient par la combinaison de (8) et (11). Il représente exactement la décomposition complète (4), tout comme la combinaison de (3) et (12) donne finalement (4).

Nous remarquons à cette occasion que, dans la théorie de fusion, les champs de spin maximum entier se décomposent eux aussi avec les trois procédés énumérés plus haut. De plus, pour ces champs, les procédés (ii) et (iii) sont identiques à ceux pour les champs tensoriels [1], [2]. Mais le procédé (i) est différent pour les deux cas. En fait, malgré leur composition identique à l'égard des états de spin, les deux groupes de champs ne sont pas équivalents. Nous préciserons cette question à une autre occasion.

(*) Séance du 25 février 1957.

(1) L. DE BROGLIE, *Théorie générale des particules à spin*, 2e édit., 1954, Gauthier-Villars, Paris.

(2) K. H. TZOU, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 559; *Thèse*, Paris, 1956.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les phénomènes d'affaiblissement et la largeur naturelle des raies spectrales en électrodynamique quantique.* Note (*) de MM. **Paul Roussopoulos** et **Georges Vardalakis**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note récente [1], il a été montré que la solution de l'équation de Schrödinger en représentation d'interaction est donnée par

$$\Phi(t) = -\frac{1}{2\pi i}\int_{\Gamma}\frac{d\zeta}{\zeta}\,e^{-i(\zeta+H_0)t}\,\chi_0(\zeta).$$

le vecteur d'état $\alpha_0(\zeta)$, fonction du paramètre complexe $\zeta = \xi + i\eta$, vérifiant l'équation

$$(1) \qquad \alpha_0(\zeta) = g_0^0 + (\zeta + E_0 - H_0)^{-1} H \alpha_0(\zeta)$$

[pour les notations, *voir* (1)].

Nous nous proposons d'indiquer ici comment il est possible d'aborder, à partir des équations ci-dessus, les problèmes de la vie finie des états excités de la matière et de la largeur naturelle des raies spectrales. Supposons donc pour simplifier que le champ matériel n'est pas quantifié. Alors, les seuls éléments de matrice $H_{Z,Z'}$ non nuls de l'hamiltonien d'interaction (en représentation d'interaction) :

$$H = -\frac{1}{c}\int j_\mu(\overline{x})\, A_\mu(\overline{x})\, d\overline{x}$$

sont ceux pour lesquels des états Z et Z′ ne diffèrent que d'un seul photon. Considérons la transition $0 \to 0$ (0, matière dans l'état excité ε_n + vide électromagnétique). L'amplitude de probabilité d'une telle transition à l'instant t est donnée par la formule (7A) :

$$e^{iE_{0A}t}\langle \Phi(t) \mid A \rangle = -\frac{1}{2\pi i}\int_\Gamma \frac{d\zeta}{\zeta} e^{-i\zeta} \langle \alpha_0(\varepsilon\zeta) \mid A \rangle,$$

avec $A = 0$. De (1), nous tirons $\langle \alpha_0(\zeta) \mid 0 \rangle = 1 + \zeta^{-1}\langle H\alpha_0(\zeta) \mid 0 \rangle$.

$$(3) \qquad \langle \Phi(t) \mid 0 \rangle = 1 - \frac{1}{2\pi i \varepsilon}\int_\Gamma \frac{d\zeta}{\zeta^2} e^{-i\zeta} \langle H\alpha_0(\varepsilon\zeta) \mid 0 \rangle,$$

avec $\varepsilon = 1/t$, $\langle H\alpha_0(\zeta) \mid 0 \rangle = \gamma(\zeta)$. Nous pouvons d'ailleurs, par itération de l'équation (1), écrire $\gamma(\zeta)$ sous la forme

$$(4) \qquad \gamma(\zeta) = H_{0|0} + \sum_Z H_{0Z}\frac{1}{\zeta + E_{0Z}} H_{Z|0} + \ldots = \gamma_1(\zeta) + \gamma_2(\zeta) + \ldots$$

(développement de Born). Le terme $\gamma_n(\zeta)$ provient de la transition $0 \to 0$, après passage par $n - 1$ états intermédiaires (avec ou sans conservation d'énergie) : $0 \to Z_1 \to \ldots \to Z_{n-1} \to 0$. Tenant compte des propriétés des éléments de matrice de l'hamiltonien d'interaction indiquées ci-dessus, il est facile de voir que les seuls γ_n non nuls sont ceux dont l'indice est pair, c'est-à-dire en définitive : $\gamma = \gamma_2 + \gamma_4 + \ldots$. Le terme γ_{2n} provient de la transition $0 \to Z_1 \to \ldots \to Z_{2s} \to \ldots \to Z_{2n-1} \to 0$, les états intermédiaires $Z_1, Z_2, \ldots$ étant quelconques. Soit $\gamma'_{2n}(\zeta)$ la valeur de $\gamma_{2n}(\zeta)$ lorsqu'on exclut de ces états l'état 0. Il vient alors

$$(5) \qquad \gamma_{2n}(\zeta) = \gamma'_{2n}(\zeta) + \sum_{\rho=1}^{n-1} \frac{U_{2n}^{(\rho)}(\zeta)}{(\zeta^\rho)},$$

avec

$$U_{2n}^{(\rho)} = \sum_{s_1 < s_2 \ldots} \cdots \sum_{s_\rho} \gamma'_{2s_1}\gamma'_{2s_2} \cdots \gamma'_{2n-\ldots} \qquad (1 \leq s_i \ldots n - 1).$$

Les $U_{2n}^{(\rho)}$ ($\rho = 1, 2, \ldots, n-1$) sont tous d'ordre

$$2s_1 + 2(s_2 - s_1) + \ldots + 2(n - s_\rho) = 2n$$

par rapport à H. Nous noterons en passant que dans le formalisme de Lippmann-Schwinger il faudrait prendre $\zeta = 0$, et alors les $\gamma_{2n}(\zeta)$ correspondants seraient infinis. Cette difficulté n'apparaît pas ici. On peut écrire (4) autrement :

$$\gamma(\zeta) = \gamma'_2(\zeta) + \frac{1}{\zeta}[U_4^{(1)} + U_6^{(1)} + \ldots] + \ldots + \frac{1}{\zeta^{n-1}}[U_{2n}^{(n-1)} + U_{2n+2}^{(n-1)} + \ldots] + \ldots.$$

En négligeant dans les crochets de cette expression les termes d'ordre supérieur, et en tenant compte du fait que $U_{2n}^{(n-1)} = (\gamma'_2(\zeta))^n$, nous pouvons écrire

$$\gamma(\zeta) = \frac{\zeta\gamma'_2(\zeta)}{\zeta - \gamma'_2(\zeta)}.$$

Si l'on porte cette dernière expression dans (3), il vient, après quelques simplifications, et en prenant $\gamma'_2(\varepsilon\zeta) \approx \gamma'_2(+0)$ (ε très petit) :

$$\langle \Phi(t) | 0 \rangle = e^{-iat}.e^{-bt}, \qquad \gamma'_2(+0) = a - ib.$$

a et $1/b$ représentent respectivement le déplacement du niveau d'énergie de l'état ε_n et la vie moyenne de cet état. Par une même analyse, on peut discuter le problème d'émission $0 \to A$ (A, matière dans l'état fondamental ou excité $\varepsilon_m < \varepsilon_n +$ un photon d'impulsion $\bar{k}$). On trouve alors pour $t \to \infty$:

$$\langle \Phi(t) | A \rangle = \frac{H_{A0}}{E_A - E_0 + \gamma'_2(+0)}$$

résultat en accord avec la forme naturelle des raies spectrales. Dans cette Note, nous n'abordons pas le problème de renormalisation, nécessaire lorsqu'on veut pousser les approximations plus loin.

(*) Séance du 25 mars 1957.

(1) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1732.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur des fonctions d'ondes d'un type nouveau, solutions d'équations non linéaires généralisant l'équation des ondes de la Mécanique ondulatoire.* Note de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Représentation au moyen des fonctions elliptiques de Jacobi des solutions du type ondes planes d'équations d'ondes non linéaires généralisant l'équation d'ondes de Klein-Gordon.

La Mécanique ondulatoire représente le corpuscule sans spin par certaines classes de solutions de l'équation d'ondes

(1) $$\Box\psi + \mu_0^2\psi(x, y, z, t) = 0, \qquad \mu_0 = \frac{m_0 c}{h},$$

et particulièrement par des superpositions d'ondes planes de la forme

$$(2) \qquad \psi_c = \mathrm{A} \cos \frac{1}{\hbar}\left[\mathrm{W}t - (\vec{p}.\vec{x})\right], \qquad \psi_s = \mathrm{A}' \sin \frac{1}{\hbar}\left[\mathrm{W}t - (\vec{p}.\vec{x})\right].$$

Dans le système propre du corpuscule, $\mathrm{W}t - (\vec{p}.\vec{x})$ se réduit à $m_0 c^2 t = \hbar\tau$ et les fonctions (2) se réduisent à $\mathrm{A}\cos\tau$ et à $\mathrm{A}'\sin\tau$ solutions paire et impaire de $[\partial^2\psi(\tau)/\partial\tau^2] + \psi(\tau) = 0$. Cette forme de solution met en évidence un caractère fondamental de la représentation des corpuscules en Mécanique ondulatoire sur lequel M. Louis de Broglie a souvent insisté : dans le système propre du corpuscule, la fonction d'ondes associe à celui-ci une « horloge », c'est-à-dire une fonction périodique du temps propre de période 2π et de fréquence $\nu_0 = m_0 c^2/h$ d'où la fonction d'ondes

$$\mathrm{A}\cos 2\pi\nu_0 t = \mathrm{A}\cos 2\pi \frac{m_0 c^2}{h} t.$$

Si nous voulons conserver cette conception qui s'est montrée extrêmement féconde tout en essayant d'enrichir la notion de corpuscule en introduisant non plus la seule constante intrinsèque $\nu_0 = m_0 c^2/h$ mais deux ou plusieurs constantes, la généralisation la plus immédiate consiste à prendre comme fonction d'ondes représentant le corpuscule dans son système propre, au lieu des fonctions circulaires $\cos\tau$ ou $\sin\tau$, certaines des fonctions elliptiques de Jacobi possédant une période réelle et une période imaginaire pure dépendant d'un paramètre k et tendant lorsque k tend vers zéro vers les fonctions $\sin\tau$ et $\cos\tau$.

La théorie des fonctions elliptiques de Jacobi définit notamment les fonctions $\mathrm{sn}(u, k)$, $\mathrm{cn}(u, k)$, $\mathrm{dn}(u, k)$, $\mathrm{cd}(u, k) = \mathrm{cn}\,u/\mathrm{dn}\,u$, $\mathrm{sd}(u, k) = \mathrm{sn}\,u/\mathrm{dn}\,u$, $\mathrm{nd}(u, k) = 1/\mathrm{dn}\,u$. On a

$$\mathrm{sn}(u, 0) = \mathrm{sd}(u, 0) = \sin u, \qquad \mathrm{cn}(u, 0) = \mathrm{cd}(u, 0) = \cos u, \qquad \mathrm{dn}(u, 0) = \mathrm{nd}(u, 0) = 1.$$

Ces fonctions possèdent la période réelle $4\mathrm{K}(k)$ et la période imaginaire $4i\mathrm{K}'(k)$ (pour $k = 0$, $\mathrm{K} = \pi/2$, $\mathrm{K}' = \infty$; pour $k = 1$, $\mathrm{K} = \infty$, $\mathrm{K}' = \pi/2$).

Nous sommes donc conduit à poser

$$u = \tau = 4\mathrm{K}\nu_0 t = 4\mathrm{K}(k)\frac{m_0 c^2}{h} t$$

($4\mathrm{K}$ est ici l'analogue du facteur 2π du cas trigonométrique, $h' = h/4\mathrm{K}$ remplacera $\hbar = h/2\pi$, μ_0 sera maintenant défini par $m_0 c/\hbar'$ au lieu de $m_0 c/\hbar$) et nous chercherons à définir des fonctions d'ondes dans le système propre par des fonctions du type $\mathrm{sn}(\tau, k)$, $\mathrm{cd}(\tau, k)$, $\mathrm{cn}(\tau, k)$, $k'\mathrm{sd}(\tau, k)$, $\mathrm{dn}(\tau, k)$, $\mathrm{nd}(\tau, k)$, $(k'^2 = 1 - k^2)$.

On voit facilement que ces fonctions satisfont aux équations différentielles du second ordre :

1° Pour $y = \mathrm{sn}\,u$ et $\mathrm{cd}\,u$,

$$y'' + (1 + k^2)y - 2k^2 y^3 = 0.$$

2° Pour $y = \mathrm{cn}\, u$ et $k' \mathrm{sd}\, u$,

$$y'' + (1 - 2k^2)\, y + 2k^2 y^3 = 0.$$

3° Pour $y = \mathrm{dn}\, u$ et $k' \mathrm{nd}\, u$,

$$y'' - (2 - k^2)\, y + 2 y^3 = 0.$$

Posant $\hbar' = h/4\mathrm{K}$, $\mu_0 = m_0 c/\hbar'$, W, p et m_0 étant liés par $(\mathrm{W}/c)^2 - p^2 = m_0^2 c^2$, on en déduit que :

1° Les fonctions $\psi_s = \mathrm{sn}\left[(1/\hbar')\left[\mathrm{W}t - (\vec{p}.\vec{x})\right], k\right]$, $\psi_c = \mathrm{cd}\left[(1/\hbar')\left[\mathrm{W}t - (\vec{p}.\vec{x})\right], k\right]$ sont solutions « ondes planes » de l'équation

$$\square\, \psi(x, y, z, t) + \mu_0^2 (1 + k^2)\, \psi - 2k^2 \mu_0^2 \psi^3 = 0.$$

2° Les fonctions

$$\psi_s = k' \,\mathrm{sd}\left[\frac{1}{\hbar'}\left[\mathrm{W}t - (\vec{p}.\vec{x})\right], k\right], \qquad \psi_c = \mathrm{cn}\left[\frac{1}{\hbar'}\left[\mathrm{W}t - (\vec{p}.\vec{x})\right], k\right]$$

sont solutions « ondes planes » de

$$\square\, \psi + \mu_0^2 (1 - 2k^2)\, \psi + 2k^2 \mu_0^2 \psi^3 = 0.$$

3° Les fonctions

$$\psi_{\mathrm{dn}} = \mathrm{dn}\left[\frac{1}{\hbar'}\left[\mathrm{W}t - (\vec{p}\,\vec{x})\right], k\right], \qquad \psi_{\mathrm{nd}} = \mathrm{nd}\left[\frac{1}{\hbar'}\left[\mathrm{W}t - (\vec{p}\,\vec{x})\right], k\right]$$

sont solutions « ondes planes » de l'équation

$$\square\, \psi - \mu_0^2 (2 - k^2)\, \psi + 2 \mu_0^2 \psi^3 = 0.$$

Réciproquement les fonctions elliptiques de Jacobi vont nous permettre de représenter les solutions ondes planes d'amplitude bornée des équations d'ondes non linéaires de la forme

(α) $$\square\, \psi + \mu_1^2 \psi - \mu_2^2 \psi^3 = 0.$$

(β) $$\square\, \psi + \mu_1^2 \psi + \mu_2^2 \psi^3 = 0.$$

(γ) $$\square\, \psi - \mu_1^2 \psi + \mu_2^2 \psi^3 = 0.$$

L'équation (α) admettra pour solutions ondes planes, λ désignant une constante de normalisation, les fonctions

$$\psi_s = \lambda\, \mathrm{sn}\left[\frac{1}{\hbar'}\left[\mathrm{W}t - (\vec{p}.\vec{x})\right], k\right], \qquad \psi_c = \lambda\, \mathrm{cd}\left[\frac{1}{\hbar'}\left[\mathrm{W}t - (\vec{p}.\vec{x})\right], k\right],$$

μ_0^2 et k^2 étant déterminés par les relations

$$\mu_0^2 (1 + k^2) = \mu_1^2, \qquad 2k^2 \mu_0^2 = \mu_2^2 \lambda^2$$

d'où

$$k^2 = \frac{\mu_2^2 \lambda^2}{2\mu_1^2 - \mu_2^2 \lambda^2}, \qquad \mu_0^2 = \mu_1^2 - \frac{\mu_2^2 \lambda^2}{2}$$

sous la condition $\mu_1^2 \geqq \mu_2^2 \lambda^2$.

La masse dynamique μ_0 est ici toujours inférieure à μ_1. Ces solutions deviennent apériodiques pour $k = 1$ d'où $\mu_1^2 = \mu_2^2 \lambda^2$, $\mu_0^2 = \mu_1^2/2$.

L'équation (β) admet pour solutions « ondes planes » les fonctions

$$\psi_c = \lambda \,\mathrm{cn}\left[\frac{1}{\hbar'}[\mathrm{W}t - (\vec{p}\,\vec{x})],\, k\right], \qquad \psi_s = \lambda k' \mathrm{sd}\left[\frac{1}{\hbar'}[\mathrm{W}t - (\vec{p}.\vec{x})],\, k\right],$$

μ_0^2 et k^2 étant déterminés par

$$k^2 = \frac{\lambda^2 \mu_2^2}{2(\mu_1^2 + \lambda^2 \mu_2^2)}, \qquad \mu_0^2 = \mu_1^2 + \lambda^2 \mu_2^2,$$

sans restrictions sur les valeurs des paramètres.

La masse dynamique μ_0 est ici toujours supérieure à μ_1. Ces fonctions ne peuvent devenir apériodiques, k^2 étant ici toujours inférieur à $1/2$.

L'équation (γ) admet deux types de solutions périodiques « ondes planes » :

A. Pour $(\mu_2^2 \lambda^2/2) \leq \mu_1^2 \leq \mu_2^2 \lambda^2$ avec

$$\mu_0^2 = \frac{\mu_2^2 \lambda^2}{2}, \qquad k^2 = \frac{2(\mu_2^2 \lambda^2 - \mu_1^2)}{\lambda^2 \mu_2^2}$$

les fonctions

$$\psi_{\mathrm{dn}} = \lambda \,\mathrm{dn}\left[\frac{1}{\hbar'}[\mathrm{W}t - (\vec{p}\,\vec{x})],\, k\right], \qquad \psi_{\mathrm{nd}} = \lambda k' \mathrm{nd}\left[\frac{1}{\hbar'}[\mathrm{W}t - (\vec{p}\,\vec{x})],\, k\right].$$

La masse dynamique μ_0 est ici proportionnelle à μ_2.

B. Pour $\mu_1^2 < \lambda^2 \mu_2^2/2$ avec

$$\mu_0^2 = \lambda^2 \mu_2^2 - \mu_1^2, \qquad k^2 = \frac{\lambda^2 \mu_2^2}{2(\lambda^2 \mu_2^2 - \mu_1^2)},$$

$$\psi_c = \lambda \,\mathrm{cn}\left[\frac{1}{\hbar'}[\mathrm{W}t - (\vec{p}.\vec{x})],\, k\right], \qquad \psi_s = \lambda k' \,\mathrm{sd}\left[\frac{1}{\hbar'}[\mathrm{W}t - (\vec{p}\,\vec{x})],\, k\right].$$

Ces fonctions deviennent apériodiques pour $\mu_0^2 = \mu_1^2$, $\mu_1^2 = \lambda^2 \mu_2^2/2$.

(*Laboratoire de Théories Physiques, Institut Henri Poincaré, Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Diffusion inélastique des nucléons rapides par les noyaux légers. I. Approximation de Born.* Note de Mme **Pierrette Benoist**, MM. **Claude Marty** et **Philippe Meyer**, présentée par M. Louis de Broglie.

La distribution angulaire des nucléons de quelques centaines de MeV diffusés inélastiquement avec excitation d'un des premiers niveaux du noyau cible est calculée en supposant un mécanisme d'interaction directe pour la réaction. Application à l'excitation du niveau à 4,43 MeV du C^{12}.

Les distributions angulaires des protons d'une centaine de MeV, diffusés inélastiquement avec excitation des premiers niveaux du noyau cible ont été étudiées expérimentalement dans le cas du C^{12} (1), (2). Le libre parcours

moyen du proton incident étant, dans ces conditions, plus grand que les dimensions du noyau, on peut supposer que le transfert d'énergie s'effectue lors d'une seule collision avec un nucléon de la cible ([3]). Les calculs qui suivent traitent en approximation de Born la collision du proton avec les nucléons liés. La section efficace différentielle $\sigma(\theta)$ de diffusion d'un proton de moment $\vec{k}$ en un proton de moment $\vec{k}'$, dans le système du centre de masse, avec excitation du noyau de l'état I à l'état F est alors :

$$(1) \qquad \sigma(\theta) = \frac{k'}{k} \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4} \frac{1}{2(2J_I+1)} \sum_{\substack{M_I, M_F \\ \sigma_0, \sigma'_0}} |\mathcal{M}|^2.$$

$\mathcal{M}$ est l'élément de matrice de l'opérateur d'interaction du proton incident avec les nucléons de la cible pris entre les états propres initial et final, convenablement antisymétrisés du proton diffusé et du noyau sans interaction. J_I, M_I, M_F sont les nombres quantiques usuels du moment angulaire total du noyau dans son état initial et final, σ_0 et σ'_0 la projection du spin du proton diffusé, μ la masse réduite du système nucléon incident-noyau cible. Si l'on néglige les effets d'échange entre le proton incident et les nucléons de la cible.

$$(2) \qquad \mathcal{M} = \left\langle I\sigma_0 \left| \sum_{i=1}^{A} e^{i\vec{K}\vec{r}_i} V_i^{\text{eff}}(K, \vec{\sigma}_i, \vec{\sigma}_0) \right| F\sigma'_0 \right\rangle,$$

$$V_i^{\text{eff}}(K, \vec{\sigma}_i, \vec{\sigma}_0) = \int e^{i\vec{K}\vec{\rho}} V_i(\rho, \vec{\sigma}_i, \vec{\sigma}_0)\, d\vec{\sigma} = \mathcal{V}_s(K)\left[1 - \frac{\vec{S}^2}{2}\right] + \mathcal{V}_t(K)\frac{\vec{S}^2}{2} + \mathcal{V}_T(K)\left[\vec{S}^2 - 3S_z^2\right].$$

$V_i(\vec{r}_0 - \vec{r}_i, \vec{\sigma}_i, \vec{\sigma}_0)$ est l'interaction entre le proton incident et le $i^{\text{ème}}$ nucléon lié comprenant deux termes centraux singulet et triplet et un terme tenseur, $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$, $\vec{S} = (1/2)(\vec{\sigma}_i + \vec{\sigma}_0)$ et S_z est la projection de $\vec{S}$ sur $\vec{K}$. Les coordonnées $\vec{r}_i$ des A nucléons du noyau cible sont relatives au centre de masse de ce noyau et doivent vérifier la relation $\sum_{i=1}^{A} \vec{r}_i = 0$. Nous avons négligé dans les calculs cette condition supplémentaire. On développe dans (2) l'onde plane $e^{i\vec{K}\vec{r}_i}$ en ondes partielles d'ordre λ. Les valeurs possibles de λ sont limitées par les règles de sélection :

$$|J_F - J_I| - 1 \leq \lambda \leq J_I + J_F + 1 \qquad (0 \leq \lambda \leq 2J_I \text{ si } J_I = J_F),$$

$$\pi_I \pi_F = (-)^{\lambda}.$$

π_i, π_f étant les parités des états initial et final respectivement. Si l'on admet

la validité du modèle à particules indépendantes pour décrire I et F, $\mathcal{M}$ est nul si I et F diffèrent par plus d'un état individuel.

$\sigma(\theta)$ a été calculée pour la transition $0^+ \to 2^+$ au premier état excité à 4,43 MeV du C^{12} dans les deux cas de couplages jj et LS pour les états I et F. Dans ce cas, seul le terme $\lambda = 2$ du développement de l'onde plane est permis par les règles de sélection. On obtient

$$\sigma(\theta) = \frac{k'}{k} \frac{\mu^2}{4\pi^2 \hbar^4} \mathrm{C}(\mathrm{K})\,\mathrm{F}(\mathrm{K}). \tag{3}$$

en couplage jj :

$$\mathrm{C}(\mathrm{K}) = \frac{1}{2}(\mathcal{V}_s + 3\mathcal{V}_t)^2 + \frac{1}{18}(\mathcal{V}_t - \mathcal{V}_s + 2\mathcal{V}_\mathrm{T})^2,$$

en couplage LS :

$$\mathrm{C}(\mathrm{K}) = \frac{11}{8}[\mathcal{V}_s + 3\mathcal{V}_t]^2,$$

$$\mathrm{F}(\mathrm{K}) = \left| \int \mathrm{R}_p^2(r)\, j_2(\mathrm{K}r)\, r^2\, dr \right|^2 = \frac{\mathrm{K}^4}{36 b^4} e^{-\frac{\mathrm{K}^2}{2b^2}}.$$

si l'on suppose que la partie radiale $\mathrm{R}_p(r)$ de la fonction d'onde du nucléon lié qui subit la collision est fonction propre de l'oscillateur harmonique de paramètre $b^{-1} = 1,65 \cdot 10^{-13}$ cm. Les caractéristiques principales de la distribution angulaire sont données par F(K) : F(K) est pratiquement nul pour $\theta = 0°$ lorsque $k \approx k'$, F(K) passe par un maximum pour $\mathrm{K}^2 = 4b^2$ et décroît ensuite continuellement.

Le facteur C(K) a pour effet de déplacer vers les petits angles la position du maximum et d'accentuer la décroissance de la courbe au delà du maximum. La valeur absolue de la section efficace au maximum ne dépend de l'énergie que par le facteur $k'/k \approx 1$.

Les effets liés aux forces d'échange (force de Serber avec potentiel central) et au principe d'exclusion ont été étudiés. Leur importance diminue quand l'énergie incidente augmente. A 96 MeV ils ne modifient pas de façon appréciable la distribution angulaire pour des angles $\theta \lesssim 50°$ mais fournissent la contribution principale au delà de 90°.

C(K) a été calculé pour diverses dépendances radiales de V_i. L'accord avec l'expérience en ce qui concerne l'allure de $\sigma(\theta)$ est assez bon à 96 MeV ; il est meilleur à 185 MeV où les données expérimentales mettent clairement en évidence un maximum vers 20°, Enfin en valeur absolue les valeurs théoriques de $\sigma(\theta)$ encadrent la courbe expérimentale.

(1) K. Strauch et F. Titus, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 200.
(2) H. Tyren et Th. A. J. Maris, *Nuclear Physics*, 3, 1957, p. 52.
(3) R. Serber, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 1114.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Généralisation de la méthode de Williams et Weizsäcker.* Note de MM. **Paul Kessler** et **Dan Kessler**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente [1], nous avons établi une formule analogue à la formule de Williams et Weizsäcker, mais basée sur la théorie quantique des champs et qui présente en outre l'avantage de tenir compte : 1° du spin du fermion incident et 2° de l'angle de déviation de ce dernier. Cette formule était basée sur l'approximation, généralement justifiée, d'un transfert d'énergie q petit par rapport à l'énergie E du primaire. Nous allons donner ici une généralisation de la formule pour les cas où les conditions expérimentales exigent que q soit de l'ordre de E [en particulier dans les expériences de Panofsky et al. [2] sur la production de mésons π par des électrons de 600 MeV, ou encore dans les expériences de production de gerbes pénétrantes énergiques par les mésons μ du rayonnement cosmique [3]].

Le calcul précédent [1] doit être légèrement modifié en ce sens que $\varkappa = (E_1 - E_2)/E_2$ n'est plus une quantité petite de sorte qu'on aura avec la même notation que précédemment

$$\frac{d^3 p_2}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)^4} = 2\pi \frac{-d\varkappa}{E_1 \varkappa^2 (1+\varkappa)^2} \frac{\varphi\, d\varphi}{(\varphi^2+\mu^2)^2}.$$

Les composantes du vecteur courant seront, au premier ordre en μ et au second ordre en φ :

Cas sans retournement de spin :

$$j_x = 1 - \frac{(\varkappa^2+2\varkappa+2)\varphi^2}{4}; \qquad j_y = -\frac{i\varkappa\mu}{2} - \frac{i\varkappa^2\varphi^2}{4}; \qquad j_z = \varphi\left(1+\frac{\varkappa}{2}\right); \qquad j_0 = 1 - \frac{\varkappa^2\varphi^2}{4}.$$

Cas avec retournement du spin :

$$j_x = \frac{\varkappa\varphi}{2}; \qquad j_y = -\frac{i\varkappa\varphi}{2}; \qquad j_z = \frac{\varkappa\mu}{2} + \frac{(\varkappa^2+2\varkappa)\varphi^2}{4}; \qquad j_0 = \frac{\varkappa\varphi}{2}.$$

En négligeant pour l'instant les termes du second ordre en φ et en appliquant la transformation de jauge $\mathbf{j} \to \mathbf{j} - j_0\, \mathbf{q}/q_0$, on obtient

$$\mathbf{j}(s_1 = s_2) = \left(0, -\frac{i\varkappa\mu}{2}, \frac{\varphi+\varkappa\varphi}{2}, 0\right) = \left(-\frac{i\varkappa\mu}{2}\right)\boldsymbol{\varepsilon}_1 + \varphi\left(1+\frac{\varkappa}{2}\right)\boldsymbol{\varepsilon}_2$$

$$\mathbf{j}(s_1 \neq s_2) = \left(0, -\frac{i\varkappa\varphi}{2}, \frac{\varkappa\mu}{2}, 0\right) = \left(-\frac{i\varkappa\varphi}{2}\right)\boldsymbol{\varepsilon}_1 + \left(\frac{\varkappa\mu}{2}\right)\boldsymbol{\varepsilon}_2$$

où $\boldsymbol{\varepsilon}_1$ et $\boldsymbol{\varepsilon}_2$ sont des quadrivecteurs unitaires dirigés suivant les axes y et z respectivement. En faisant la somme sur les états finaux de spin, on obtient

$$|j_\nu \mathfrak{M}^\nu|^2 = \frac{\varkappa^2(\varphi^2+\mu^2)}{4}|\varepsilon_{1\nu}\mathfrak{M}^\nu|^2 + \left[\varphi^2(1+\varkappa) + \frac{\varkappa^2(\varphi^2+\mu^2)}{4}\right]|\varepsilon_{2\nu}\mathfrak{M}^\nu|^2.$$

Comparant ceci avec l'expression qui entre dans la section efficace de photoproduction par des photons libres non polarisés, on peut écrire

$$|j_\nu \mathfrak{M}^\nu|^2 = \left[\varphi^2(1+\varkappa) + \frac{\varkappa^2(\varphi^2+\mu^2)}{2}\right] |\varepsilon_\nu \mathfrak{M}^\nu|^2$$

de sorte que finalement

$$\sigma_{\rm mu}(E_1) = \frac{\alpha}{\pi}\int \frac{1}{(1+\varkappa)^2}\,\frac{d\varkappa}{E_1\varkappa^2}\,\frac{\varphi\,d\varphi}{(\varphi^2+\mu^2)^2}\left[\varphi^2(1+\varkappa)+\frac{\varkappa^2(\varphi^2+\mu^2)}{2}\right]|\varepsilon_\nu\mathfrak{M}^\nu|^2$$

$$\frac{2\alpha}{\pi}\int\frac{(E_1-q)^2}{E_1^2}\,\frac{dq}{q}\,\frac{\varphi\,d\varphi}{(\varphi^2+\mu^2)^2}\left[\varphi^2\frac{E_1}{(E_1-q)}+\frac{q^2}{2(E_1-q)^2}(\varphi^2+\mu^2)\right]\sigma_{\rm ph}(q).$$

Il nous reste à intégrer φ entre o et $\varphi_{\max} \approx E_2/E_1$ et à remplacer E_1 par E :

$$\sigma_{\rm mu}(E) = \frac{2\alpha}{\pi}\int_{q_{\min}}^{E}\frac{dq}{q}\,\sigma_{\rm ph}(q)\left\{\frac{2E^2-2Eq+q^2}{2E^2}\ln\left[\frac{E-q}{m}\right]-\frac{E-q}{2E}\right\}.$$

Cette formule est bien de la forme recherchée $\sigma_{\rm mu}(E) = \int \sigma_{\rm ph}(q)\,N(E, q)\,dq$ et elle se ramène pratiquement à celle obtenue dans notre travail précédent dans le cas $q_{\min} \ll E$.

Remarquons qu'il résulte de ce calcul que la polarisation du photon virtuel est essentiellement transversale, ce qui permet la comparaison directe avec la section efficace du photon réel. Si l'on inclut dans l'expression du courant les termes du second ordre en φ et que l'on élimine la composante temps par la transformation de jauge indiquée, il reste une composante longitudinale $-(\varkappa+1)\varphi^2/2$ dans le cas sans retournement de spin et un terme du troisième ordre seulement dans le cas opposé. Il est donc facile de voir que le rapport entre les composantes longitudinale et transversale est inférieur à φ. Or, φ est essentiellement petit, sa valeur moyenne étant $\bar{\varphi} \simeq [(E-q)/E]\ \ln^{-1}[(E-q)/m]$. On peut donc négliger légitimement la contribution des « photons longitudinaux » sauf si l'on sélectionne expérimentalement les cas rares de grande déviation angulaire du fermion. Mais dans cette hypothèse le traitement ne serait de toute façon plus valable, l'approximation $|\vec{q}| \simeq q_0$ n'étant plus satisfaite.

L'angle de déviation du fermion est en moyenne $\bar{\theta} = (q/E)\ln^{-1}[(E-q)/m]$.

La contribution principale à la section efficace provient, dans le cas sans retournement de spin, de photons polarisés dans le plan de déviation du fermion et, dans le cas contraire, de photons polarisés suivant la perpendiculaire à ce plan.

On a donc montré que si l'on se borne aux processus du premier ordre dans la constante de couplage fermion-photon et que l'on néglige la faible contribution des « photons longitudinaux », on peut comparer les processus provoqués par des fermions et des photons, représentés par des diagrammes de Feynman similaires, à l'aide d'un spectre de photons équivalent $N(E, q)\,dq$. Ce dernier apparaît, comme dans la théorie originale de Williams-Weizsäcker,

comme une quantité purement électromagnétique, indépendante des détails de l'interaction considérée.

(1) D. Kessler et P. Kessler, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3045. *Voir* aussi *Nuovo Cimento*, 4, 1956, p. 601.

(2) W. K. P. Panofsky, W. M. Woodward et G. B. Yodh, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 1392.

(3) D. Kessler et R. Maze, *Physica*, 22, 1956, p. 69.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Chaleur spécifique d'un réseau tridimensionnel d'oscillateurs.* Note (*) de MM. **Yves Ayant**, **Bernard Dreyfus** et **Jean Peretti**, transmise par M. Louis Néel.

1. *Position du problème.* — Nous nous proposons d'étudier un réseau tridimensionnel d'oscillateurs identiques à un degré de liberté, d'énergie :

$$\text{(1)}\qquad H=\frac{m}{2}\sum_{i,j,k}(\dot{q}_{i,j,k})^2+\frac{1}{2}\sum_{i,j,k}V_{i,j,k,i';j',k'}\,q_{ijk}\,q_{i'j'k'}.$$

Le réseau étant supposé homogène, V est une matrice cyclique; nous supposerons des interactions entre premiers voisins seulement, ce qui laisse à V seulement les termes

$$\text{(2)}\qquad \begin{cases} V_{i,j,k;i,j,k}=a, \\ V_{i\pm1,j,k;i,j,k}=-a\alpha_1, \\ V_{i,j\pm1,k;i,j,k}=-a\alpha_2, \\ V_{i,j,k\pm1;i,j,k}=-a\alpha_3. \end{cases}$$

Les valeurs propres de la matrice dynamique V sont données par

$$\text{(3)}\qquad m\omega^2=a\left(1-2\sum_1^3\alpha_i\cos\varphi_i\right),$$

où les trois angles φ_i sont uniformément répartis entre zéro et 2π; ω n'est autre que la fréquence cyclique propre. En général, le spectre des fréquences propres est une bande (c'est, par exemple, le cas des réseaux de librateurs couplés). Le problème de Debye correspond au cas particulier où le spectre s'étend jusqu'à l'origine, ce qui impose la condition

$$\text{(4)}\qquad \sum_1^3\alpha_i=\frac{1}{2}.$$

Dans ce cas, le modèle ci-dessus peut correspondre à une situation concrète, celle d'un cristal cubique, où les interactions n'ont lieu qu'entre premiers voisins, avec des forces « centrales » et « non centrales » (1).

2. *L'énergie interne.* — L'énergie moyenne d'un oscillateur est

$$\text{(5)}\qquad \overline{E}=\frac{\hbar\omega}{2}\coth\frac{\hbar\omega}{2kT}=\varepsilon(\omega).$$

nous avons, compte tenu de (3), l'énergie interne U d'un réseau contenant N oscillateurs :

$$\text{(6)} \qquad U = \frac{3N}{(2\pi)^3} \iiint_0^{2\pi} d\varphi^3 \, \varepsilon \left| \sqrt{\frac{a}{m}(1 - 2\Sigma\alpha_i \cos\varphi_i)} \right|.$$

Nous utiliserons l'identité

$$\text{(7)} \qquad \frac{1}{\sqrt{p}} \coth \sqrt{p} = \int_0^\infty e^{-pt} \theta_3(0, t) \, dt,$$

où

$$\text{(8)} \qquad \theta_3(0, t) = \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{-\pi^2 n^2 t},$$

ce qui conduit à

$$\text{(9)} \qquad U = 3NkT \int_0^\infty \frac{d}{dt} \left[e^{-t} \prod_1^3 I_0(2\alpha_i t) \right] \theta_3(0, \pi^2\gamma^2 T^2 t) \, dt,$$

avec

$$\gamma = \frac{2k}{h} \sqrt{\frac{m}{a}} \qquad (^2).$$

3. *Applications.* — De (9), on obtient le développement en série de U, donc de C, aux hautes températures, qu'il est d'ailleurs facile de déduire des puissances successives de la matrice dynamique :

$$\frac{U}{3N} = kT \left[1 + \frac{2}{\gamma^2\pi^2T^2} \sum_1^\infty \frac{1}{n^2} - \frac{2}{(\gamma^2\pi^2T^2)^2} \sum_1^\infty \frac{1}{n^4} \left(\frac{V^2}{a^2} \right)_{000,000} + \ldots \right].$$

Du côté basses températures, on ne peut pas, par contre, trouver un développement en série général, à partir de la matrice dynamique, ce qui s'explique par le fait que c'est le comportement du spectre près de l'origine qui est déterminant. Or, la formule (9) permet d'obtenir un tel développement (qui n'est d'ailleurs qu'asymptotique). Nous avons montré que si $\varphi(t)$ est une fonction admettant (pour $t \to \infty$) un développement (asymptotique ou non) du type

$$\varphi(t) = t^{-\frac{3}{2}} \left(A_0 + \frac{A_1}{t} + \ldots + \frac{A_n}{t^n} \ldots \right),$$

on a

$$\text{(10)} \qquad \int_0^\infty dt \, \varphi(t) \, \theta_3(0, \lambda^2 t) = \frac{2}{\pi\lambda} \int_0^\infty H(x) \, dx + \sqrt{\pi} \sum_0^\infty \frac{k!}{(2k+2)!} A_k B_{k+1} (2\pi\lambda)^{2k+1},$$

où les B_k sont les coefficients de Bernoulli, et où $H(\sqrt{p})$ est la transformée de Laplace de $\varphi(t)$. Quand on applique (10) à (9) on voit qu'alors A_0 est nul, donc U/T est de la forme $(A/T) + BT^3$ ce qui permet de retrouver la loi en T^3 de la chaleur spécifique.

4. *Résultats.* — Les considérations précédentes permettent d'obtenir un

développement asymptotique de la chaleur spécifique aux basses températures contenant des termes en T^3, T^5, ..., T^{2k+1}, ..., ce qui est à comparer avec la théorie de Debye qui fait suivre le terme en T^3 d'un terme exponentiel.

Si l'on exprime cela à l'aide des courbes $\Theta(T)$ (où Θ est la température de Debye, ajustée à chaque température, selon la méthode familière aux expérimentateurs), nous voyons que Θ commence toujours par décroître, quand T croît à partir de o, en démarrant du reste avec une tangente horizontale ($\theta = a - bT^2 \ldots$). Par ailleurs le développement aux hautes températures permet de calculer $\Theta(\infty)/\Theta(0)$ en fonction des coefficients α_i : ce rapport peut être $\gtrless 1$, selon les cas [3].

Il est à noter que cette théorie des chaleurs spécifiques ne fait pas intervenir explicitement le spectre du cristal.

(*) Séance du 25 mars 1957.

(1) J. DE LAUNAY, *Solid State Physics*, 2, New York, 1956, p. 219.

(2) $I_0(t)$ est la fonction de Bessel modifiée $J_0(it)$.

(3) Un article plus détaillé suivra ultérieurement.

THERMODYNAMIQUE. — *Détermination des chaleurs de fusion de quelques molybdates alcalins*. Note (*) de M. **Georges Petit** et Mlle **Mireille Jaeger**, présentée par M. Eugène Darmois.

Ce travail a pour but de déterminer les chaleurs de fusion de quelques molybdates alcalins, à l'aide de diagrammes thermiques obtenus à partir de mélanges des substances en étude, avec une substance de référence, ici les fluorures du métal correspondant.

Nous avons utilisé les diagrammes FM. MoO_4M de O. Schmitz Dumont et Albert Weeg [1] que nous avons vérifiés pour le sel de sodium.

Nous noterons immédiatement que seuls les sels de lithium ne donnent pas de composés définis, ni de cristaux mixtes, de telle sorte qu'il est possible, dans leur cas seulement, d'établir la chaleur de fusion de l'un quelconque des constituants, à partir d'une seule courbe Schröder-Le Châtelier [la substance solvante ou dissoute pouvant donner lieu à une détermination [2], [3]].

Dans ce cas, la chaleur de fusion du molybdate de lithium a pu être confirmée par la concordance de la valeur de la chaleur de fusion du corps de référence (FLi) avec celle trouvée antérieurement [2]. Les autres chaleurs de fusion sont moins certaines. Pour le sel de sodium existe une série de températures de transformation expliquant sans doute la valeur aberrante trouvée (tableau).

Pour les autres sels (K, Rb, Cs) l'existence d'un composé défini n'empêche pratiquement point la détermination de la chaleur de fusion de la

substance étudiée prise comme solvant, *lorsque la solution est suffisamment diluée, si l'on admet que la solvatation est alors négligeable dans l'évaluation des concentrations dans une zone restreinte de dilutions élevées*, de telle sorte que l'angle de la tangente à l'origine à la courbe Schröder-Le Châtelier avec l'axe des abscisses donne une valeur théoriquement correcte, malheureusement de précision limitée en pratique. On voit bien là que la cryométrie à la limite est la méthode de choix.

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Substance.	F (° C).	L_f.	$S_f = \frac{L_f}{T_f}$.	$\nu = \frac{1}{3} S_f$.
MoO_4Li_2	975	11 400	11,7	3,9
MoO_4Na_2	965	4 600	4,5	1,5
MoO_4K_2	1 211	11 500	9,6	3,2
MoO_4Rb_2	1 231	11 000	9	3
MoO_4Cs_2	1 209	13 200	10,8	3,6

Si les chiffres trouvés pour les derniers molybdates ne peuvent être considérés que comme un ordre de grandeur, nous noterons cependant que, sauf pour le sel de sodium, ils montrent des valeurs qui sont en accord avec le critère entropique.

Pour le molybdate de lithium, la valeur élevée de ν suggère à la fusion la structure statistique

$$MoO_4Li_2 \rightleftharpoons [MoO_4]^{=} + 2Li^{+}$$

$$\swarrow\!\!\nearrow$$

$$MoO_3 + O^{=}$$

Cette donnée est en accord avec les résultats cryométriques de Mergault [4], car suivant G. Petit [5] il est sans doute possible de postuler qu'une particule donnée par un corps dissous dans un solvant ne donnant avec lui aucun composé défini, existe de même lorsqu'il est fondu cette fois à l'état pur.

En résumé, si les valeurs des chaleurs de fusion obtenues pour des molybdates alcalins à partir de ces diagrammes, sauf pour le sel de lithium, sont des ordres de grandeur à préciser, la valeur obtenue pour le molybdate de lithium, confirmée, est en bon accord avec les résultats cryométriques et le critère entropique.

(*) Séance du 11 mars 1957.

(1) *Z. anorg. allgem. Chem.*, 265, 1951, p. 139-155.

(2) G. Petit et Mlle Crémieu, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 360.

(3) G. Petit, *Congrès pour l'avancement des Sciences*, Dijon, juin 1956 (sous presse).

(4) *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1952.

(5) *Bull. Soc. Chim.*, no 1, 1956, p. 230.

ACOUSTIQUE TÉLÉPHONIQUE. — *Note complémentaire sur l'application des voix artificielles et des oreilles artificielles à la mesure de l'efficacité des appareils téléphoniques d'abonnés.* Note de M. **Pierre Chavasse**, présentée par M. Camille Gutton.

Une Note antérieure a décrit la « voix artificielle » (1). destinée a l'étude objective des appareils d'abonnés : microphones et récepteurs, et qui, combinée avec une bouche artificielle (2) et une oreille artificielle (3), devait permettre d'obtenir des résultats équivalents à ceux des mesures subjectives conformes à la technique téléphonométrique classique.

Un accord très satisfaisant a, en général, été atteint, notamment dans le cas des écouteurs téléphoniques, comme pour un grand nombre de microphones. Le niveau de cette voix artificielle, dont le spectre, dans le domaine sonore, avait la même distribution que celui de la voix naturelle moyenne, était réglé par comparaison avec la voix naturelle, au moyen d'un volumètre et d'un système émetteur sensible, seulement dans ce domaine. Cette concordance est particulièrement bonne quand on utilise, comme dispositif « cochléaire » de mesure et de détection électrique de l'oreille artificielle, un système détectant linéairement les deux alternances du courant produit par le microphone tympan de l'oreille artificielle, fonctionnant avec une constante de temps de 0,2 s, et en mesurant le courant redressé avec un milliampèremètre à sensibilité logarithmique et ayant une constante de temps de 0,1 seconde.

Il a été reconnu nécessaire, dans un certain nombre de cas correspondant à des types de microphones affectés de distorsion non linéaire importante et d'une instabilité de fonctionnement appréciable, de compléter le spectre purement acoustique de la voix artificielle par l'addition de « poufs d'air » avec impulsions aérodynamiques ou de vibrations infrasonores, d'intensité supérieure à celle des composantes proprement acoustiques. Des expériences préliminaires, que nous avons exécutées avec M. Fromentin sur les voix naturelles au voisinage de la bouche (à la distance de quelques centimètres correspondant à la position relative de la bouche et d'un microphone d'abonné) et au moyen d'un appareillage approprié — les volumètres classiques étant, en général, impropres à ces déterminations — ont montré que la pression de ces « poufs d'air », pulsé et modulé par la voix, a une intensité de 30 à 40 dB supérieure à celle des composantes vocales audibles.

Émis, soit juste avant la mesure, soit pendant, suivant un rythme de 1 par seconde ils mettent le microphone dans un état de fonctionnement dynamique qui conditionne son efficacité. La démonstration de leur effet est illustrée par les résultats suivants qui, portent sur 6 séries de 10 microphones.

	Sans conditionnement.	Avec conditionnement.
Efficacité mesurée objectivement (dB)	0,9 P	1,3 M
Efficacité mesurée subjectivement (dB)	1,3 M	1,3 M
Écart moyen (*) (dB)	2,2	0,0
Écart quadratique moyen (*) (dB)	2,6	0,9
Écarts extrêmes dans les 6 séries	4,9 et 8,1	1,0 et 3,6
Moyennes des écarts maxima	6,6	2,0

(*) Écarts entre les valeurs obtenues subjectivement et objectivement.

L'amélioration apportée par le conditionnement résulte, non seulement, de ce que la concordance moyenne est devenue excellente mais aussi de ce que la dispersion des valeurs individuelles est considérablement réduite. Ce fait est encore plus sensible si on note que la norme française de téléphonométrie subjective admet, pour caractériser la stabilité des microphones étalons les valeurs suivantes :

Écart quadratique moyen : 1,1;

Écarts extrêmes par rapport à la moyenne : ± 3; écart de 4 entre extrêmes.

L'action des infrasons ou des « poufs d'air » varie très rapidement avec la distance du microphone aux lèvres, et plus que ne le fait l'intensité de la voix, ce qui contribue à expliquer que l'effet de cette distance est beaucoup plus marqué pour les microphones à graphite que pour les microphones de haute qualité (dynamiques, électrostatiques).

En tout état de cause, le « conditionnement » du microphone par un moyen directement calqué sur celui de l'émission « atmovocale » a rendu possible la création d'un matériel qui peut remplacer avantageusement la voix et l'appréciation subjectives de l'oreille. Dans les essais qui viennent d'être décrits, le conditionnement était exécuté naturellement par l'émission de « poufs d'air » précédant immédiatement à la mesure d'efficacité, mais un appareil automatique simple est en cours de réalisation.

(1) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1620.
(2) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 436.
(3) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1390.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la localisation des fréquences propres des réseaux électriques maillés.* Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Louis de Broglie.

Considérons un réseau linéaire passif à n mailles indépendantes. En désignant par $L = (l_{ij})$, $R = (r_{ij})$, $S = (s_{ij})$ les matrices symétriques d'ordre n des self-inductions, des résistances et des élasticités qui le définissent, les fréquences

propres de ce réseau sont les racines de l'équation

$$\| l_{ij} z^2 + r_{ij} z + s_{ij} \| = 0, \qquad (i, j = 1, 2, \ldots, n),$$

dont le premier membre est un déterminant symétrique de degré n.

Ainsi qu'il est connu, les racines de cette équation sont toutes à partie réelle non positive; nous nous proposons de définir le domaine du demi-plan de gauche du plan de z où elles se situent.

En s'appuyant sur un travail de M. Ostrowski [1], on peut établir que si z est une racine de l'équation (1) et si $k_1, k_2, \ldots k_n$, sont n nombres positifs tels que

$$\sum_{k=1}^{n} \frac{1}{k_i + 1} \leqq 1$$

alors les éléments du déterminant envisagé satisfont au moins à l'une des relations

$$| l_{ii} z^2 + r_{ii} z + s_{ii} | \leqq k_i^{\frac{1}{q}} \left\{ \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} | l_{ij} z^2 + r_{ij} z + s_{ij} |^p \right\}^{\frac{1}{p}}, \qquad (i = 1, 2, \ldots n),$$

p et q étant deux nombres positifs tels que

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1.$$

Or, pour $p \geqq 1$, l'inégalité de Minkowski permet d'écrire

$$\left\{ \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} | l_{ij} z^2 + r_{ij} z + s_{ij} |^p \right\}^{\frac{1}{p}} \leqq | z |^2 \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} | l_{ij} |^p \right)^{\frac{1}{p}} + | z | \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} | r_{ij} |^p \right)^{\frac{1}{p}} + \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} | s_{ij} |^p \right)^{\frac{1}{p}}.$$

Il apparaît ainsi que les fréquences propres du réseau envisagé se situent dans la partie, située dans le demi plan de gauche, du domaine formé par la réunion des régions intérieures aux n courbes d'équations

$$(2) \quad | l_{ii} z^2 + r_{ii} z + s_{ii} | \leqq k_i^{\frac{1}{q}} \left[| z |^2 \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} | l_{ij} |^p \right)^{\frac{1}{p}} + | z | \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} | r_{ij} |^p \right)^{\frac{1}{p}} + \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} | s_{ij} |^p \right)^{\frac{1}{p}} \right], \quad (i = 1, 2, \ldots, n).$$

Dans ces relations figurent les $n + 2$ paramètres k_i, p et q sur lesquels on pourra jouer.

Notons que si l'on fait $q = \infty$, $p = 1$ on obtient les relations

$$(3) \quad | l_{ii} z^2 + r_{ii} z + s_{ii} | \leqq | z |^2 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} | l_{ij} | + | z | \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} | r_{ij} | + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} | s_{ij} | \qquad (i = 1, 2, \ldots, n),$$

que l'on aurait pu trouver directement en ayant recours à la condition suffisante de non-annulation d'un déterminant donnée par M. Hadamard.

Signalons enfin, qu'en posant $q = 1$ et $p = \infty$, on trouve

$$(4) \qquad |l_{ii}z^2 + r_{ii}z + s_{ii}| \leq K_i\{|z|^2 l_i + |z| r_i + s_i\} \qquad (i = 1, 2, \ldots, n),$$

en désignant respectivement par l_i, r_i et s_i les modules maxima des quantités l_{ij}, r_{ij}, s_{ij} $(i \neq j)$ relatives à la ligne de rang i.

Cette méthode conduit souvent à une localisation meilleure que celle que l'on obtient en ayant recours à un procédé indiqué ultérieurement (2).

(1) *Rendiconti di Matematica e delle sue applicazioni*, Série V, X, fasc. 1-2, Rome, 1951, p. 156.

(2) M. Parodi, *Mémorial des sciences mathématiques*, Fasc. 118, p. 57, Gauthier-Villars, Paris, 1952.

MAGNÉTISME. — *Détermination de la valeur du magnéton de Bohr par une méthode de résonance dans l'air ionisé.* Note de MM. **Stefan Procopiu** et **Constantin Papusoi**, transmise par M. Jean Cabannes.

Un moment magnétique élémentaire a été introduit par P. Weiss (1) en 1911 sous le nom de magnéton expérimental. Mais plusieurs auteurs indépendamment [St. Procopiu (2), 1912; Chalmers (3), 1914; Wereide (3), 1917] ont montré que la théorie des quanta donne le moment magnétique élémentaire M, dit magnéton de Bohr, par la formule

$$(1) \qquad M = \frac{h}{4\pi}\frac{e}{m},$$

où h est la constante de Planck et e/m, le rapport entre la charge et la masse de l'électron.

Le magnéton expérimental de Weiss a la valeur $0,19.10^{-20}$ Oe/cm³ tandis que le magnéton de Bohr vaut $0,925.10^{-20}$ Oe/cm³ si $h = 6,61.10^{-27}$ erg.s et $e/m = 1,759.10^7$ u.é.m.

Principe de la méthode. — Nous déterminons M expérimentalement par une méthode de résonance en appliquant à un faisceau d'électrons libres un champ magnétique constant H parallèle au faisceau et un champ oscillant de haute fréquence ν perpendiculaire à la direction du faisceau et du champ constant. Sous l'influence du champ constant H, les électrons prennent un mouvement de précession autour de sa direction, dont la fréquence est

$$(2) \qquad \nu_0 = \frac{1}{2\pi}\frac{e}{m}H.$$

Le champ oscillant de fréquence ν produit une variation de l'amplitude de ce mouvement de précession et cette variété devient maximum lorsque la

fréquence propre ν_0 de la précession des électrons devient égale à la fréquence ν du champ oscillant : on dit alors qu'il y a résonance.

La fréquence de résonance s'obtient pour une valeur du champ magnétique constant que nous appellerons valeur critique ([3]). Des formules (1) et (2) on tire l'expression de la fréquence de résonance

$$\nu = \frac{2\,\mathrm{M}}{h}\,\mathrm{H}, \tag{3}$$

et l'on a

$$\mathrm{M} = \frac{h\nu}{2\,\mathrm{H}} = \frac{hc}{2\lambda\,\mathrm{H}}. \tag{4}$$

On détermine la valeur du magnéton M à partir de cette formule en mesurant, pour une longueur d'onde λ donnée, le champ magnétique H qui produit dans le faisceau d'électrons une puissante absorption d'énergie.

Dispositif expérimental. — Dans un tube de verre de 28 cm de longueur et de 4,5 cm de diamètre, contenant de l'air raréfié, on produit une décharge électrique. Un faisceau d'électrons est émis par le filament incandescent F vers l'anneau g (*fig.* 1) auquel on applique un potentiel accélérateur d'environ 400 à 2 000 V. Une diode saturée D (*fig.* 1) donne l'intensité du courant

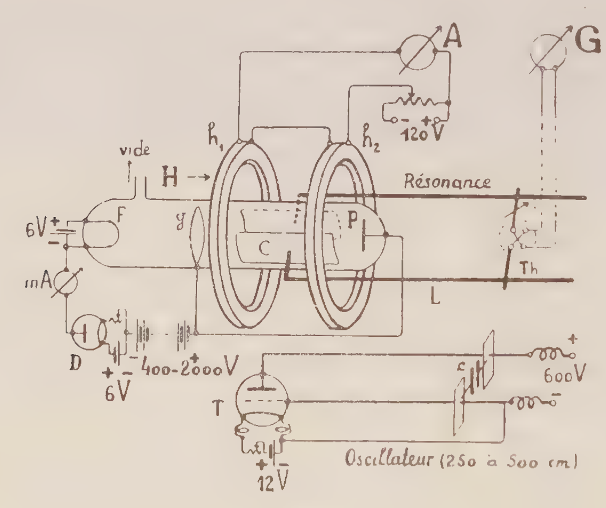


Fig. 1.

électronique (de 0.1 à 0,2 mA). Le champ H est produit par deux bobines magnétisantes du type Helmholtz, h_1 et h_2, parcourues par un courant mesuré sur l'ampèremètre A (1 ampère équivaut à 14,5 Oe). Un oscillateur à triode T de type Gutton-Touly sert à émettre des ondes de longueur comprise entre 250 et 300 cm. Le résonateur est un Lecher : le condensateur C est constitué par deux petites lames de cuivre de surface 8 × 2 cm placées à une distance de 4,5 cm, à l'extérieur du tube de verre, entre l'anneau g et la plaque P;

la self L est constituée par deux conducteurs en cuivre, parallèles, à 6 cm l'un de l'autre; elle a une longueur de 155 cm. Sur ces conducteurs glisse un pont muni d'une soudure Th qui fait partie d'un couple thermoélectrique rélié au galvanomètre G dont la constante est de 10^{-6} A/mm. Une fois fixée la longueur d'onde λ de l'oscillateur, on la mesure à l'aide d'une ligne bifilaire reliée à un voltmètre électronique. Si, la longueur d'onde étant fixée, on fait varier le champ H, la résonance (à quoi correspond une absorption maximum d'énergie) est indiquée par un maximum de déviation du galvanomètre G (*fig.* 2).

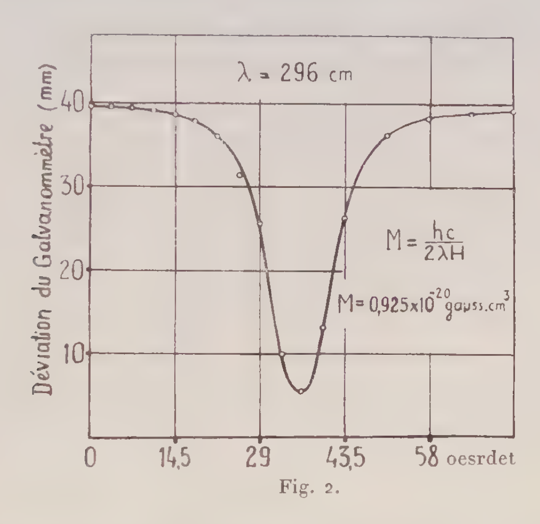


Fig. 2.

On peut d'ailleurs procéder inversement : le champ magnétique H étant fixé, faire varier la longueur d'onde λ.

Résultats expérimentaux :

λ (cm).	H (Oe).	λH.	M (Oe/cm³).
296	35,85	10 611	$0,925.10^{-20}$
306,8	34,80	10 676	919 »
341	31,20	10 639	923 »
412	27,70	10 176	965 »

On voit sur ce tableau que le produit de la longueur d'onde par l'intensité du champ critique est constant et nous trouvons pour le magnéton de Bohr la valeur $0,933.10^{-20}$ en accord avec la valeur théorique $0,925.10^{-20}$ que nous avons rappelée au début de cette Note.

(1) P. WEISS et G. FOËX, *Le Magnétisme*, Paris, 1926, p. 171.

(2) ST. PROCOPIU, *Ann. Scient. Univ. Iassy*, 7, 1911-1913, p. 280-290; *J. Phys. Rad.*, 5, 1924, 130 S.

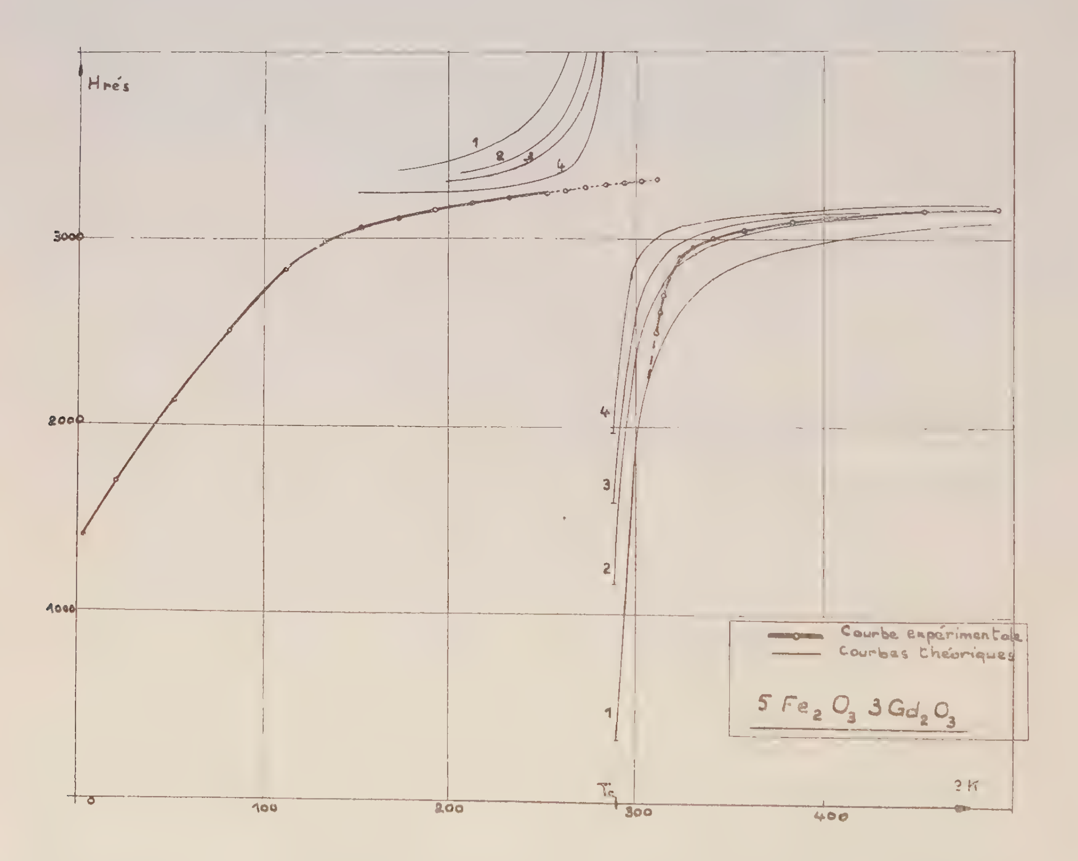
(3) E. V. APPLETON et E. C. CHILDS, *Phil. Mag.*, 10, 1930, p. 969; H. GUTTON, *Ann. Phys.*, 13, 1930, p. 62; T. IONESCU, *Disquis. Math. et Phys.*, *Bucarest*, 1, 1941, p. 491.

(4) ST. PROCOPIU, *Studii și Cercetări*, Acad. R. P. R., Iassy, 5, 1954, p. 99.

MAGNÉTISME. — *Résonance ferrimagnétique du grenat de gadolinium à* 9300 Mc. Note de M. **Jean Paulevé**, transmise par M. Louis Néel.

Le grenat de gadolinium $5\,Fe_2O_3 . 3\,Gd_2O_3$, appartenant à la série des grenats de terres rares découverts récemment par Bertaut et Forrat (1) a été étudié sous forme d'échantillon polycristallin sphérique. L'étude de la résonance ferrimagnétique a été faite à toutes les températures de 4 à 700° K, dans une cavité résonnante rectangulaire oscillant sur le mode TE_{01} à 9 300 Mc et dans une cavité cylindrique TE_{111} à champ H. F. polarisé circulairement.

La courbe expérimentale ci-dessous représente les variations du champ magnétique de résonance H en fonction de la température.



Interprétation des résultats. — Le grenat de gadolinium est un ferrimagnétique présentant à $T_c = 290°$ K une température de compensation magnétique (2). Il est formé de trois sous-réseaux d'ions magnétiques : un réseau d'ions Gd^{+++} et deux réseaux d'ions Fe^{+++} à aimantations antiparallèles très fortement couplés que nous pouvons de ce fait assimiler à un seul réseau dont l'aimantation est l'aimantation résultante des deux sous-réseaux.

Les aimantations des sous-réseaux ainsi que le coefficient de champ moléculaire représentant les interactions entre les ions fer et gadolinium ont été calculés par Pauthenet [2].

Du point de vue de la résonance ferrimagnétique, ce corps peut donc être traité comme un ferrite à deux sous-réseaux, présentant une température de compensation magnétique T_c et si nous négligeons les effets de l'anisotropie, on peut calculer les variations du champ de résonance [3].

Les raies de résonance obtenues expérimentalement donnent toutes lieu à une absorption dans un champ haute fréquence polarisé circulairement dans le sens normal, H doit donc être racine de l'équation

$$H^2 + \left[m(M_1 + M_2) - \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{\gamma_1 \gamma_2} \omega_0 \right] H + \frac{\omega_0^2}{\gamma_1 \gamma_2} - \omega_0 m \left(\frac{M_1}{\gamma_1} + \frac{M_2}{\gamma_2} \right) = 0.$$

Pour les températures supérieures à T_c, les variations de H au voisinage de la température de compensation ont servi de base au calcul. Les valeurs de g_1 et g_2 relatives aux sous-réseaux de gadolinium et de fer sont très voisines et ont pour valeur moyenne g, celle déduite des mesures faites aux températures très supérieures à T_c (200 à 300° C) : $g = 2,02$.

Le type de la courbe H(T) correspond au cas où $g_2 > g_1$. Seule la plus petite racine de l'équation précédente donne lieu à un régime stable comme le montre l'étude des hyperboles ω(H) qui sont du type décrit dans une Note précédente [5] (*fig.* 2*a* et 2*c*).

Nous avons tracé sur la figure les courbes 1, 2, 3 et 4 correspondant aux valeurs suivantes de $\varepsilon = (g_2 - g_1) g^{-1}$:

$$\varepsilon_1 = 10^{-2}, \quad \varepsilon_2 = 7.10^{-3}, \quad \varepsilon_3 = 5.10^{-3}, \quad \varepsilon_4 = 2.10^{-3}.$$

La meilleure concordance est obtenue pour la courbe 2, ce qui donne

$$g_2 - g_1 \sim 0,014.$$

Au voisinage immédiat et au-dessous de T_c nous n'avons pas observé la courbe théorique mais une valeur de g voisine de 2. La raie de résonance correspondante change peu d'intensité et ne subit aucune discontinuité au passage à la température T_c, ce qui est inconcevable pour la résonance du grenat, quelle que soit la théorie envisagée.

Cette résonance est donc due à une impureté (oxyde en excès par exemple) dont la raie de résonance masque celle du grenat dont l'intensité tend vers zéro, au voisinage de T_c. La résonance du grenat disparaît plus facilement pour $T < T_c$, car elle est moins intense et plus floue que pour $T > T_c$ comme le montre la discussion graphique à partir des hyperboles $\omega = f(H)$ dans cette région [4], [5]. Cette hypothèse a été confirmée par les mesures faites sur une autre préparation du grenat, dans laquelle cette raie

d'impureté avait une largeur et une intensité différentes, tandis que celle du grenat n'était pas modifiée.

Il n'a pas été possible d'obtenir de meilleur produit : il suffit en effet d'une infime quantité d'oxyde de fer par exemple pour produire un effet équivalent à cette impureté.

Aux basses températures, les raies de résonance deviennent très larges (2 000 à 3 000 Oe) et la variation très importante de H n'a pu être interprétée à partir des données actuelles. Elle est certainement influencée par la forte anisotropie existant dans ce domaine de température.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 382.
(2) *Thèse*, Grenoble, janvier 1957.
(3) Dreyfus, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 552.
(4) Dreyfus, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1270.
(5) Paulevé et Dreyfus, *Comptes rendus*, **241**, 1956, p. 1273.

SPECTROSCOPIE. — *Étude spectroscopique des étincelles glissantes dans les gaz comprimés*. Note de Mlle **Yvonne Leycuras** et M. **Roger Aumont**, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous avons étudié les spectres émis par l'hydrogène, l'hélium et l'azote comprimé en utilisant des décharges condensées superficielles. Le matériau du support influence notablement l'émission. Les conditions électriques, décharges à faible ou forte puissance, semblent déterminer la nature du spectre : spectre moléculaire ou spectre atomique, indépendamment de la pression.

L'avantage des étincelles glissantes sur les étincelles ordinaires pour l'étude de l'émission des gaz comprimés a déjà été signalé par M. Aumont (1). Toutefois, M. Aumont remarquait que le support de l'étincelle pouvait apporter une perturbation.

Nous avons étudié l'influence du support sur le spectre émis dans le visible, dans l'hydrogène, l'azote et l'hélium, dans des conditions électriques que l'on peut classer en deux groupes; d'une part : décharge d'une forte capacité de l'ordre de 0,1 μF, d'autre part, décharge d'une faible capacité, de l'ordre de quelques picofarads. Les différents matériaux constituant les supports d'étincelle ont été les suivants : alumine, fluorine, polythène.

Émission dans l'hydrogène. — Le spectre d'émission comprend, à la pression atmosphérique, les raies H_α, H_β, H_γ dans les deux conditions électriques et ceci quel que soit le support. Dans les deux cas électriques, la raie H_α s'élargit quand la pression croît jusqu'à 50 kg/cm², sans réabsorption au centre.

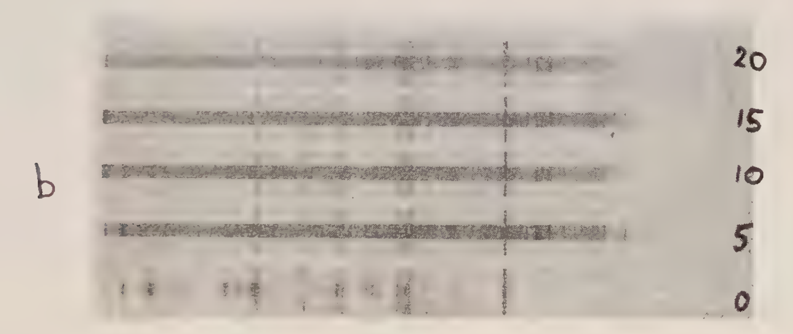
Le profil de H_β varie avec la décharge. Dans une décharge fortement condensée, H_β est élargie avec réabsorption au centre à la pression atmosphérique, dès que la pression atteint 5 kg/cm², H_β est élargie et très peu intense

sur un fond continu (*a*). Au contraire, dans une décharge faiblement condensée, H_3 est élargie et sans réabsorption au centre à la pression atmosphérique, élargie avec réabsorption au centre quand la pression croît jusqu'à 15 kg/cm².

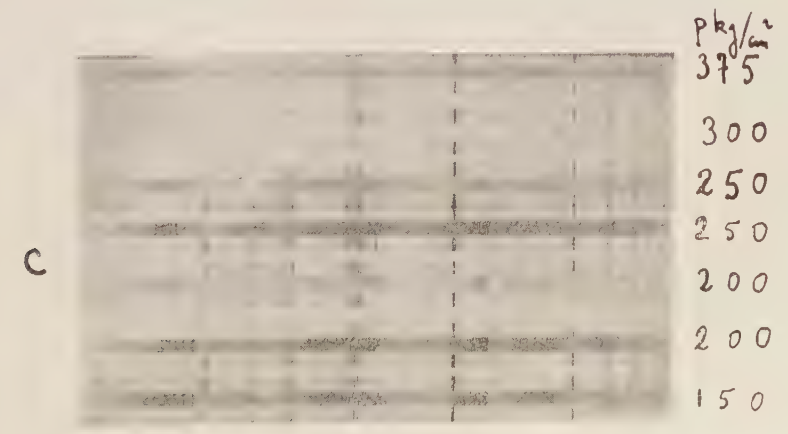


H_γ est très diffuse à la pression atmosphérique et disparaît dès que la pression croît.

Émission de l'étincelle glissante dans l'azote. — Les conditions électriques, décharge à faible ou forte puissance semblent déterminer la nature du spectre : spectre moléculaire ou spectre atomique, indépendamment de la pression. Dans le cas d'une décharge fortement condensée, on obtient les raies de l'azote deux fois ionisé, dont les plus intenses sont aux longueurs d'onde suivantes : 3 995, 4 447, 5 666 et 5 679 Å. Ces raies s'élargissent quand la pression croît; elles se détachent à peine sur un fond continu pour une pression de 20 kg/cm² (*b*).



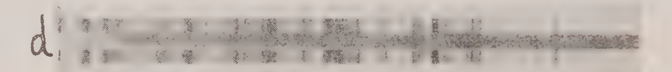
Dans le cas d'une décharge faiblement condensée, le spectre émis dépend beaucoup du support. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :



support en alumine : à la pression atmosphérique, émission des bandes du second système positif de l'azote et des bandes (0,1) et (1,2) du système principal de l'azote ionisé. Dès que la pression croît, le spectre se compose d'un fond continu peu intense sur lequel se détachent les raies métalliques du support et des électrodes.

Support en fluorine : Pas de raie ni de bande dues à l'azote, sous aucune pression. Quand la pression atteint quelques atmosphères on obtient les bandes de F Ca.

Support carboné (polythène) : Émission des bandes du système violet ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ du cyanogène et des bandes de Swan ${}^3\pi - {}^3\pi$ du carbone. La structure fine de ces bandes subsiste avec élargissement des raies de rotation jusqu'à une pression de 250 kg/cm^2 environ. A 1000 kg/cm^2 seules les têtes de bandes subsistent, diffuses et peu intenses sur un fond continu ; aucune raie n'est alors présente dans le spectre (*c* et *d*).



Émission de l'étincelle glissante dans l'hélium contenant de l'azote à l'état d'impureté. — Le spectre émis dans une décharge fortement condensée comprend les raies d'hélium et celles de l'azote deux fois ionisé, ces dernières subsistant pour une pression d'hélium de 25 kg/cm^2.

Le spectre émis dans une décharge faiblement condensée sur un support en alumine se compose des raies d'hélium, très fines, et, à la pression atmosphérique, du spectre moléculaire de l'azote ; dès que la pression croît l'émission se compose d'un spectre continu auquel se superposent les raies d'hélium faiblement élargies (*e*).

Si l'étincelle faiblement condensée éclate sur un support en polythène, pour des pressions inférieures à 50 kg/cm^2 le spectre émis ne comprend ni raie ni bande dues à l'azote ; vers 50 kg/cm^2 apparaissent les bandes de Swan du carbone, bien résolues ; vers 80 kg/cm^2 apparaissent les bandes, non résolues, du cyanogène.

Il ressort donc de la présente étude que le support de l'étincelle joue un rôle primordial dans le spectre émis et qu'une étincelle glissante semble difficilement utilisable pour l'étude systématique de l'émission des gaz sous pressions élevées, surtout dans le cas de l'azote.

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 742.

(*Laboratoire des Hautes pressions, Bellevue.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouge de quelques dérivés de la benzalchloroxime.* Note (*) de MM. **Jacques Navech, Ferdinand Mathis** et Mme **Raymonde Mathis-Noël**, transmise par M. Jean Cabannes.

En étudiant les propriétés chimiques des chloroximes [plus particulièrement de la benzalchloroxime (1)], nous avons été amenés à préparer une série de composés dont plusieurs n'avaient pas encore été décrits [(3), (4), (7) et (8)].

(1)	$C_6H_5-C(=NOH)Cl$	Benzalchloroxime
(2)	$C_6H_5-C(=N-O-CO-C_6H_5)Cl$	Ester benzoïque de la benzalchloroxime
(3)	$C_6H_5-C(=NOH)N(CH_3)_2$	ω-diméthylamino-ω-oximinotoluène
(4)	$C_6H_5-C(=NOH)N(C_2H_5)_2$	ω-diéthylamino-ω-oximinotoluène
(5)	$C_6H_5-C(=NOH)NH-C_6H_5$	Benzanilidoxime
(6)	$C_6H_5-C(=NOH)NH-OH$..........	Benzoxyamidoxime
(7)	$[C_6H_5-C(=NOH)NC_5H_5]Cl$.........	Chlorure de (I-oximinobenzyl) pyridinium
(8)	$C_6H_5-C(=NOH)O-C_6H_5$..........	ω-phénoxyoximinotoluène
(9)	$C_6H_5-CO-NH-O-CO-C_6H_5$......	N.O-dibenzoylhydroxylamine

La structure de certains de ces composés [(1), (2), (3), (4), (7)] est certainement celle d'oximes substituées ($C_6H_5-C(=N(OX)Y)$. Par contre, un problème se pose pour (5) et (8) qui peuvent se rattacher au type oxime ou au type hydroxylamine substituée :

(5′) $$C_6H_5-C(=N-C_6H_5)NH-OH,$$

(8′) $$C_6H_5-CO-NH-O-C_6H_5.$$

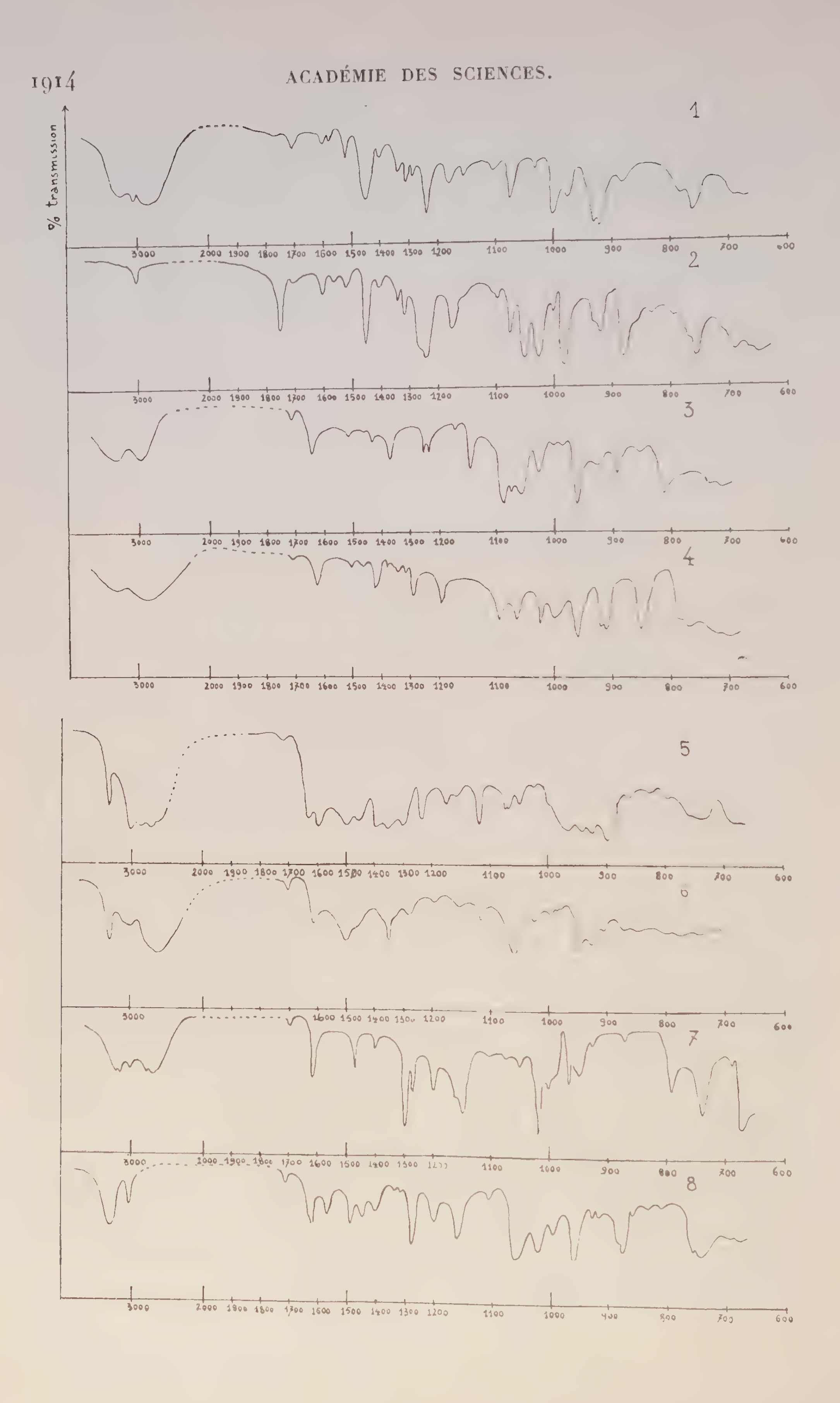
En effet, l'action du benzoate d'argent sur la benzalchloroxime conduit à (9) qui possède certainement la structure d'une hydroxylamine substituée [1].

Parmi les études les plus récentes faites sur les spectres Raman et infrarouge des oximes, citons celles de A. Palm et H. Werbin [2], de S. Califano et W. Lüttke [3], [4], de G. Duyckaerts [5] et la mise au point de J. Fabian, M. Legrand et P. Poirier [6]. L'interprétation des bandes d'absorption de ces corps dans la région de 1600 cm^{-1} est difficile, spécialement dans le cas des aldoximes aromatiques [6] car on ne peut pas attribuer avec certitude les bandes aux groupements C=N et C=C, d'autant plus que les liaisons hydrogène intermoléculaires peuvent avoir une influence sur la fréquence de la bande C=N.

Les spectres des composés étudiés [8] sont représentés dans le tableau ci-après. Celui de (9) a déjà été décrit [1].

1° Tous les spectres étudiés présentent entre 1 490 et 1 505 cm^{-1} une bande due vraisemblablement au noyau phényle.

2° Entre 1570 et 1640 cm^{-1}, les spectres (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) et (8) présentent une à trois bandes correspondant aux vibrations C=N et C=C.


% transmission
1
2
3
4
5
6
7
8
3000
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600

3° Ces mêmes spectres montrent une bande faible vers 1705-1710 cm⁻¹ qui manque dans le spectre de (9) et semble correspondre à la présence du groupement C = N. Le spectre de (9) montre deux bandes fortes entre 1762 et 1636 cm⁻¹, dues sans doute aux deux groupements C = O, ester et amide.

La fréquence de vibration de valence du groupement N — O est de 922 cm⁻¹ pour l'hydroxylamine NH_2OH (7) et de 880-960 cm⁻¹ pour les oximes (2), (4). On trouve effectivement pour (3), (4), (5), (6) et (8) une bande forte entre 950 et 960 cm⁻¹ qui peut être attribuée à la vibration de valence N — (OH). Le produit (7) présente à 948 cm⁻¹ une bande d'intensité moyenne; le produit (9), deux bandes assez faibles à 933 et 938 cm⁻¹. La benzalchloroxime (1) présente deux bandes à 930 et 922 cm⁻¹ que l'on retrouve moins fortes à 930 et 921 cm⁻¹ chez son ester benzoïque (2).

Tous les produits présentent vers 3020-3030 cm⁻¹ la bande due au CH aromatique éventuellement masquée par une bande OH et déplacée pour (9) à 3000 cm⁻¹. Les produits (1), (3), (4), (5), (6), et (7) présentent un ensemble de plusieurs bandes larges vraisemblablement dues à des associations OH...O, OH...N. Le produit (8) a dans cette région une seule bande OH associée.

Les spectres de (5) et (6) montrent respectivement vers 3 340 et 3 240 cm⁻¹ une bande fine et intense, caractéristique du groupement NH. Cette bande se retrouve dans (9) mais plus large et a une fréquence plus basse (3140 cm⁻¹), probablement à cause d'une association N—H...O=C.

Une étude chimique des dérivés de la benzalchloroxime sera publiée dans un autre recueil.

(*) Séance du 18 mars 1957.

(1) F. Mathis, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 505.

(2) A. Palm et H. Werbin, *Canad. J. Chem.*, 32, 1954, p. 858.

(3) *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, 5, 1955, p. 240.

(4) *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, 6, 1956, p. 83.

(5) *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 21, 1952, p. 196.

(6) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10, 1956, p. 1499.

(7) R. E. Nichtingale et R. L. Wagner, *J. of Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 203.

(8) Au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer, Mle **112** à prisme de sel gemme.

EFFET RAMAN. — *Détection photoélectrique de l'effet Raman.*

Note (*) de M. François Valentin, transmise par M. Jean Cabannes.

Jusqu'à présent, la détection photoélectrique de l'effet Raman nécessite des sources lumineuses très intenses. La théorie nous ayant montré que si l'on utilise des impulsions lumineuses le gain en sensibilité est à peu près égal à la racine carrée du rapport des flux instantané et moyen de la source, nous avons vérifié cette propriété dans notre montage de détection photoélectrique de l'effet Raman.

Nous avons perfectionné le générateur à décharges condensées qui a fait

l'objet d'une publication antérieure ([1]). Il permet de charger une batterie de condensateurs et grâce à un dispositif annexe (thyratron ou éclateur) de la décharger dans une lampe à vapeur de mercure. Il s'agit d'un brûleur « Gallois » à courant continu (60 V ; 2,7 A) ; il supporte très bien les décharges condensées sous 10 kV, à la cadence de 50 par seconde et avec une puissance moyenne correspondant à son fonctionnement normal (soit 3 J par décharge).

Même dans le brûleur préalablement chauffé par un fonctionnement en courant continu, la décharge condensée ne s'amorce pas ; c'est pourquoi nous avons été amené à fixer à demeure sur le corps même de la lampe, une électrode auxiliaire en forme de collier, reliée à l'une des bornes et placée à 1 cm environ de l'autre borne.

La décharge était initialement commandée par un thyratron qui devait supporter quelques dizaines de milliers d'ampères pendant quelques microsecondes ; sa cathode se désagrégeant rapidement, ce thyratron a dû être remplacé par un éclateur statique asservi au secteur par l'intermédiaire d'une électrode auxiliaire qui en commande l'ionisation.

A l'aide d'un condenseur, on projette l'image du brûleur dans le tube à diffusion en forme de sabot contenant le liquide à étudier. La lumière diffusée à angle droit du faisceau incident est concentrée par une lentille auxiliaire sur la fente du spectrographe. Dans le plan focal de l'objectif de chambre on déplace la fente exploratrice du dispositif photoélectrique : cette fente, le multiplicateur d'électrons et une partie de l'électronique sont montés sur un même chariot mobile qu'on déplace au moyen d'une vis entraînée par un moteur auxiliaire. Le flux lumineux est lié seulement à l'ouverture du collimateur ; la grande dispersion du spectrographe utilisé n'est plus un obstacle à la détection des raies Raman ; au contraire, elle facilite la réalisation mécanique de la fente et du dispositif d'exploration.

La détection des impulsions lumineuses brèves est assurée par un photomultiplicateur 1 P 21 (ou 931 A) suivi d'un amplificateur à large bande dont le principe a été indiqué dans une publication antérieure ([2]). Du fait de sa large bande passante, cet amplificateur présente un bruit de fond intense, mais en revanche la crête du signal étant très élevée, cet amplificateur est à faible gain et peut être établi sans difficulté. Le calcul théorique du rapport signal/bruit de fond montre d'ailleurs que le gain du montage n'est pas égal au rapport signal de crête/signal moyen, mais seulement à sa racine carrée.

L'observation du signal de sortie à l'oscillographe cathodique nous a montré que, malgré sa relativement grande intensité, le signal était noyé dans le bruit de fond qui se produisait entre les éclairs. Nous avons donc pensé réduire considérablement le bruit de fond en rendant l'amplificateur insensible pendant le temps qui sépare deux éclairs et en le débloquant juste au moment de l'éclair.

Nous ne pouvions utiliser un montage asservi au secteur, car l'éclair est déclenché par l'éclateur à des instants fluctuant légèrement par rapport à la phase; nous avons donc utilisé un montage annexe comprenant une cellule photoélectrique et un petit amplificateur placé à proximité du liquide diffusant et éclairé par la lumière incidente diffusée par le condenseur. Les impulsions produites par ce montage et qui définissent parfaitement l'éclair débloquent périodiquement un transistor qui court-circuite le signal du photomultiplicateur entre les éclairs sans que l'impulsion de commande soit transmise à l'amplificateur. Ce montage réduit les signaux parasites au centième de leur valeur précédente.

Dans ces conditions, nous avons obtenu les enregistrements du spectre de diffusion du benzène et du tétrachlorure de carbone. L'excitation inhabituelle du brûleur à mercure ne dégrade pas sensiblement son spectre, le fond n'est pas trop augmenté et il n'apparaît pas de raies nouvelles dans l'intervalle 4 358-4 916 Å.

Avec un tel montage il est de plus très facile d'appliquer une corrélation : comme l'amplificateur ne délivre aucun signal en dehors du signal utile, il suffit d'augmenter la constante de temps du détecteur de crête qui fonctionne alors comme un détecteur de phase; on peut ainsi artificiellement réduire la bande passante à la sortie de l'amplificateur et augmenter encore le rapport signal/bruit de fond au prix d'une simple réduction de la vitesse d'analyse.

(*) Séance du 25 mars 1957.

(1) F. VALENTIN et R. MONICARD, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 145.

(2) F. VALENTIN, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2271.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *L'interaction de la désintégration β qui ne conserve pas la parité.* Note (*) de M. **ROGER NATAF**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Les fonctions d'onde du neutrino $\varphi(x_2, m_2, W_\nu)$ et $\varphi'(-x_2, m_2, W_\nu)$ telle que : $\gamma_5\varphi' = \varepsilon i \varphi$, correspondant à des états différents du neutrino, ne donnent pas de terme d'interférence dans $P(W)$.

Aussi, dans une Note précédente (1), il faut, en prenant l'hamiltonien asymétrique, remplacer le facteur $G_X G_Y$ de chaque terme par

$$G_X G_Y + (i\varepsilon G'_X)^* i\varepsilon G'_Y = G_X G_Y + G'_X G'_Y \quad \text{et non par} \quad (G_X + i\varepsilon G'_X)^*(G_Y + i\varepsilon G'_Y).$$

Ceci ne modifie pas le résultat énoncé, où les G_X *sont réels,* mais rend inutile la démonstration du fait que chaque terme est réel.

Par contre, si les G_X sont complexes, *la première partie de la Note suivante* (2), *relative aux conditions de Fierz et de Mahmoud-Konopinski, est à modifier comme*

suit : tous les termes en i de (1), (F_1), (F_2) *et* (K) *sont à supprimer*. [(K) donne donc une seule relation].

En général, tout terme en $G_X G_Y$ obtenu avec l'hamiltonien classique est à remplacer par $1/2(G_X G_Y^* + G'_X G''^*_Y + C.C.)$, quand on prend l'hamiltonien asymétrique le plus général.

Par ailleurs, une erreur de copie se trouve à la fin de la même Note [2]. Il faut évidemment lire dans (8) : $\langle P_- \rangle / \langle P^+ \rangle$ et non $\langle P^+ \rangle / \langle P^- \rangle$.

(*) Séance du 25 mars 1957.

[1] *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1031.

[2] *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1187.

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la forme et les dimensions de l'acide chondroïtine-sulfurique en solution.* Note (*) de M. **Georges Bernardi**, présentée par M. Jacques Duclaux.

A partir des mesures de viscosité et biréfringence d'écoulement, on a proposé pour ce polysaccharide une configuration en pelote analogue à celle des chaînes macromoléculaires vinyliques.

Nous montrons que cette interprétation n'est pas la seule possible et qu'une configuration en bâtonnet permet d'interpréter aussi bien les résultats expérimentaux.

Dans une récente série de travaux, M. B. Mathews et A. Dorfman [1] et M. B. Mathews [2], [3] ont présenté une étude physicochimique détaillée de l'acide chondroïtine-sulfurique (CSA); ils ont traité le CSA comme un polyélectrolyte linéaire et ont attribué à cette macromolécule une configuration en pelote. Dans cette Note nous exposerons quelques objections à l'interprétation proposée par ces auteurs. Les remarques que nous présentons sont aussi valables pour d'autres polyélectrolytes biologiques, les acides nucléiques notamment.

Les mucopolysaccharides acides, dont le CSA est un représentant, ont été envisagés jusqu'à présent comme des polyélectrolytes du type du polyacrylate. Mais on a toujours négligé le fait que ces polyélectrolytes biologiques présentent, en plus des groupements acides caractéristiques, les groupements basiques des acides aminés. Ces derniers sont liés à la molécule probablement par des liaisons covalentes et constituent des « impuretés » qu'aucune méthode n'a réussi à éliminer complètement.

M. B. Mathews et A. Dorfman [1] ont trouvé que la biréfringence d'écoulement d'une solution à 0,4 % en tampon phosphate 0,067 M, pH 7, de leur préparation CS3 ($M_n = 43\,300$ $M_p = 150\,000$; après traitement protéolytique $M_n = 37\,000$-$40\,000$, $M_p = 50\,000$-$55\,000$) était négligeable ($\Delta n\ 10^{-8}$) dans un domaine de gradient de vitesse compris entre 4 000 et 26 000 s^{-1}.

Dans l'eau pure, par contre, l'échantillon présentait une biréfringence nette mais faible. Leur interprétation est la suivante : la pelote constituée par la molécule du CSA dans l'eau pure se contracte en solution saline probablement jusqu'à devenir équivalente du point de vue hydrodynamique à une particule sphérique ou presque sphérique.

Montrons d'abord que cette expérience ne permet pas de tirer de conclusions sur la forme des molécules considérées. En effet, si nous supposons par exemple que les molécules du CSA sont étirées en forme de bâtonnets, même dans les conditions expérimentales très favorables employées par ces auteurs, il sera impossible d'obtenir une biréfringence mesurable. En admettant, d'après Blix et Snellman ([4]), qu'à un CSA de masse 43 000 correspond une longueur de 720 Å et en utilisant le diamètre $b = 12$ Å donné dans ce travail ([4]), on obtient un rapport d'axe $a/b = 60$. Ces valeurs permettent de calculer la constante de diffusion de rotation D pour ce modèle. En utilisant les formules classiques et les tables de valeurs numériques données par Ch. Sadron ([5]) on trouve, tous calculs faits, $D \simeq 37\,000\ s^{-1}$. Or l'orientation de particules allongées suspendues dans un liquide qui s'écoule n'est observable que si le rapport du gradient de vitesse à la constante D est supérieur à l'unité ([6]). Dans les expériences de Mathews et Dorfman $\alpha = G/D \leq 0,7$; même si les particules sont en forme de bâtonnets il est normal qu'on n'observe pas de biréfringence d'écoulement en solution saline. Il faut sans doute attribuer la faible biréfringence observée dans l'eau pure aux interactions intenses qui existent quand la force ionique est faible, c'est-à-dire quand les molécules du soluté sont fortement ionisées. Les interactions intéressent vraisemblablement des groupements basiques des acides aminés liés à d'autres molécules de CSA. Pour éliminer ces interactions et arriver à un résultat définitif, il aurait fallu extrapoler les résultats des mesures de biréfringence à concentration nulle. La même critique s'applique aux mesures de viscosité dans l'eau pure. Même si la viscosité à concentration finie augmente considérablement avec la dilution, cela ne veut pas dire qu'après extrapolation on ne retrouvera pas une valeur indépendante de la force ionique. On peut rappeler à ce propos le cas du ADN dont la viscosité et la biréfringence d'écoulement dépendent fortement de la teneur en sel mais en sont indépendants après extrapolation à concentration nulle ([7]). Enfin la configuration en bâtonnet est confirmée par la valeur de la viscosité intrinsèque obtenue par Mathews et Dorfman. En effet, si l'on calcule à partir de leur valeur de la viscosité intrinsèque (125 ml/g) et du volume spécifique partiel du CSA (0,50 ml/g) le rapport d'axe a/b du soluté par application de la formule de Simha modifiée par Sadron ([5]) on obtient $a/b \simeq 60$, ce qui est en parfait accord avec le modèle que nous avons utilisé.

En conclusion, il nous semble que le modèle du bâtonnet est au moins

aussi vraisemblable que celui de la pelote statistique proposée par Mathews et Dorfman.

(*) Séance du 25 mars 1957.
(1) *Arch. Biochem. Biophys.*, **42**, 1953, p. 41.
(2) *Arch. Biochem. Biophys.*, **43**, 1953, p. 180.
(3) *Arch. Biochem. Biophys.*, **61**, 1956, p. 367.
(4) G. Blix et O. Snellman, *Arch. Kemi. Mineral. Geol.*, **19 A**, 1945, p. 32.
(5) *Progr. in Biophys.*, **3**, 1953, p. 237.
(6) P. Boeder, *Z. Phys.*, **75**, 1932, p. 258.
(7) J. Pouyet, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 152; H. Schwander et R. Signer, *Helv. Chem. Acta*, **34**, 1951, p. 1344.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *La cinétique formelle des réactions en phase liquide avec changement de volume.* Note (*) de MM. **Bernard Delmon**, **André Giraud** et **Pierre Leprince**, présentée par M. Paul Pascal.

Les formules classiques de la cinétique en phase liquide perdent leur validité lorsque le volume réactionnel varie durant la réaction. On a envisagé les modifications qui se produisent alors dans l'exploitation mathématique des résultats.

On sait l'importance des réactions chimiques en phase liquide concentrée. Cependant leur étude cinétique rencontre de nombreuses difficultés du fait du grand nombre de paramètres qui les affectent. Parmi ceux-ci la variation de volume est susceptible de compliquer l'exploitation mathématique des résultats, puisque la formule classique

$$\frac{dc_A}{dt} = k_n c_A^l c_B^m \ldots$$

n'est plus valable lorsque le volume varie.

En effet si N est le nombre de molécules présentes dans le volume v, on a

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{dt} d\left(\frac{N_A}{v}\right) = \frac{1}{v}\frac{dN_A}{dt} - \frac{N_A}{v^2}\frac{dv}{dt}.$$

Le premier terme de la dérivée de c_A correspond à la réaction chimique, le second à la variation de volume, phénomène secondaire dont l'amplitude peut être d'ailleurs réduite ou augmentée par adjonction ou par élimination du solvant par exemple.

D'où la nécessité d'introduire des définitions et des raisonnements rigoureux. On appellera *vitesse totale* V_t le nombre total de molécules ayant réagi pendant l'unité de temps dans le volume réactionnel v; la grandeur caractéristique sera la *vitesse spécifique* V, vitesse rapportée à l'unité de volume

$$V_t = -\frac{dN}{dt}, \qquad V = -\frac{1}{v}\frac{dN}{dt}$$

(si v est constant, $V = -dc/dt$, on retrouve la définition classique).

Il ressort de l'expérience que c'est la concentration (ou l'activité) qui régit la cinétique. Si la réaction répond à un ordre par rapport à chacun des réactifs, on a

$$V = -\frac{1}{v}\frac{dN}{dt} = k_n c_A^l c_B^m \dots \tag{1}$$

Dans le cas de mélanges idéaux la variation de volume sera donnée par

$$v = v_0\left(1 + \nu_A \frac{N_0 - N_A}{N_0}\right) \tag{2}$$

qui définit le *coefficient d'expansion ou de contraction* ν_A, calculé relativement au réactif A, du milieu réactionnel. Dans le cas des mélanges réels on prendra la formule (2) comme approximation du premier ordre.

L'intégration de la formule (1) dans le cas d'un mélange initial stœchiométrique donne alors

$$\begin{aligned} k_n t = v_0^{n-1}\Bigg[& \frac{(1+\nu)^{n-1}}{n-1}\left(\frac{1}{N_A^{n-1}} - \frac{1}{N_0^{n-1}}\right) \\ & + (n-1)\frac{(1+\nu)^{n-2}\nu}{(n-2)N_0}\left(\frac{1}{N_A^{n-2}} - \frac{1}{N_0^{n-2}}\right) + \dots \\ & + (-1)\frac{p(n-1)\dots(n-p)}{p!}\,\frac{(1+\nu)^{n-1-p}\nu^p}{(n-p-1)N_0^p} \\ & \times\left(\frac{1}{N_A^{n-1-p}} - \frac{1}{N_0^{n-1-p}}\right) + \dots + (-1)^{n-1}\frac{\nu^{n-1}}{N_0^{n-1}}\log_e\frac{N_0}{N_A}\Bigg]. \end{aligned} \tag{3}$$

Si l'on utilise au lieu de cette formule, les formules classiques, on obtient pour la constante de vitesse, figurant dans ces formules, une valeur qui est évidemment erronée et qui de plus subit une dérive lorsque la réaction avance.

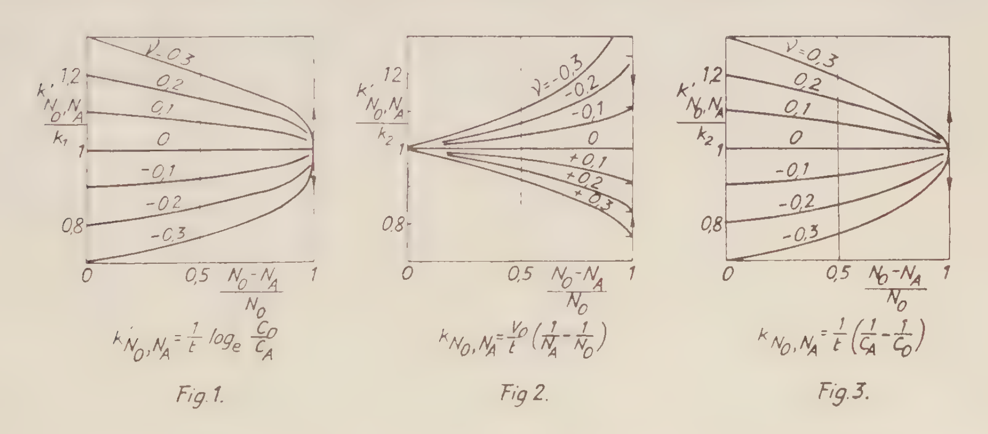


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Dans les figures 1, 2 et 3 on a présenté, pour des cas particulièrement démonstratifs, le rapport de cette valeur k'_{N_0,N_A} que l'on appellera pour facilité « constante apparente » malgré la dérive qu'elle subit, à la constante réelle k, en fonction de l'avancement de la réaction $(N_0 - N_A)/N_0$ pour diverses valeurs de ν; k'_{N_0,N_A} est calculé entre le point initial N_0 et le point actuel N_A par les formules

précisées sous chacun des graphiques. La figure 1 correspond au cas d'un ordre *un*, où la vitesse est improprement mesurée par la diminution de concentration; la figure 2 correspond au cas d'un ordre *deux*, où l'on ne tient pas compte de l'influence de la variation de volume sur les concentrations motrices, et où la vitesse totale est accessible à l'expérience; la figure 3 correspond au même cas que le précédent, mais où la vitesse est improprement mesurée par la diminution de concentration.

L'exemple de la déshydrochloration du monochlorocyclohexane catalysée par le chlorure stannique en présence d'acide acétique illustre dans un cas simple la formule (3). La réaction dont l'équation cinétique est

$$V = k_2[\mathrm{Sn\,Cl_4}]\,[\mathrm{C_6\,H_{11}\,Cl}]$$

est en outre inhibée par le cyclohexène, ce qui nécessite son élimination ; il en résulte une variation du volume réactionnel. Le tableau présente les résultats d'une telle expérience où l'on compare la valeur de la constante réelle à celle de la « constante apparente » calculée par la formule

$$k'_{\mathrm{N_0,N_A}}[\mathrm{Sn\,Cl_4}] = \frac{1}{t}\log_e\frac{\mathrm{N_0}}{\mathrm{N_A}}.$$

Déshydrochloration du monochlorcyclohexane. — La réaction se produit à l'ébullition dans un ballon surmonté d'une colonne de fractionnement. La variation de la température d'ébullition due à l'épuisement de réactif est compensée par une modification de la pression dans l'appareil. La réaction est suivie en titrant l'acide chlorhydrique formé.

$C_6H_{11}Cl(N_A)$: 0,50 mole (volume molaire 0,116 l), $T = 116°$ C;

Cl_4Sn : 0,0194 mole (volume molaire 0,119 l), $v = 0,153\left(1 - 0,378\,\frac{N_0 - N_A}{N_0}\right)$;

CH_3COOH : 0,093 l.

Temps (mn).	$ClH = N_0 - N_A$ (moles).	$k_2[Cl_4Sn]10^{-3}$ (mn^{-1}).	$k'_{N_0,N_A}[Cl_4Sn]10$ (mn^{-1}).
8,5	0,0415	1,52	1,52
28,8	0,1351	1,55	1,65
37,2	0,1665	1,53	1,66
50,8	0,2185	1,55	1,71
76,0	0,291	1,52	1,73
90,0	0,333	1,55	1,84
115,0	0,385	1,57	1,93
137,5	0,426	1,54	1,94
176,0	0,448	1,49	1,94

(*) Séance du 18 mars 1957.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise; Institut de Chimie Physique, Louvain, Belgique.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Constitution des solutions d'acide vanadique*. Note (*)
de M. Pierre Souchay et Mlle Françoise Chauveau, présentée par M. Eugène Darmois.

Étude de l'acide vanadique, dont la structure hexavanadique correspond à deux acidités fortes et une acidité plus faible ; l'addition d'acide minéral forme le cation VO_2^+. La possibilité d'existence des pentavanadates est démontrée et ainsi les diverses données de la littérature ne sont pas incompatibles.

Après addition d'un demi-équivalent d'acide fort par molécule de métavanadate, la courbe potentiométrique de neutralisation de VO_3Na fait apparaître un point d'équivalence qui correspond à l'hexavanadate $(HV_6O_{17})Na_3$ orangé. L'existence de tels ions condensés a été démontrée par Düllberg [1], Carpéni et Souchay [2], F. J. C. Rosetti et H. Rosetti [3].

En poursuivant le titrage, l'«acide vanadique» est déplacé pour 1 équivalent d'acide fort.

Quoique ce dernier soit très peu soluble, il est facile d'obtenir ainsi des solutions qui restent claires très longtemps à condition que la concentration en V ne soit pas trop élevée (0,05 M par exemple). Ces solutions ont d'ailleurs été obtenues par d'autres procédés (dissolution d'acide vanadique solide dans H_2O_2 puis décomposition des composés pervanadiques formés); elles ne sont pas de nature colloïdale comme on l'a souvent prétendu, car si le déplacement de l'acide vanadique se fait en présence d'électrolyte étranger (nous avons employé ClO_4Na 0,5 M) non seulement elles ne floculent pas, mais leur stabibilité se trouve accrue. Au bout de quelques jours, elles déposent des croûtes cristallines d'acide vanadique : elles présentent ainsi le caractère de solutions sursaturées d'acide vanadique (ce que nous confirmerons par ailleurs). Cette hypothèse était d'ailleurs admise par Jander-Jahr [4], mais ils pensaient que les solutions vraies ainsi obtenues étaient du type penta- (et non hexa-) vanadique, les vanadates acides orangés étant supposés des penta- plutôt que des hexavanadates.

La courbe de titrage potentiométrique par NaOH de l'acide vanadique (obtenu par déplacement) sur laquelle nous représentons pH en fonction de $z =$ équivalent NaOH par atome V possède les caractéristiques suivantes :

a. Un saut de potentiel pour $z = 0,5$ en faveur de la formation de l'hexavanadate trisodique précédemment évoqué; un acide pentavanadique eût donné 0,4 (sel disodique) ou 0,6 équivalent (sel trisodique) (*fig.* 3).

b. L'acide $(HV_6O_{17})H_3$ n'a pas ses trois acidités fortes.

En désignant par (H^+) la *concentration* en ions H^+ nous avons représenté (*fig.* 1) $-\log(H^+)$ en fonction du nombre x d'équivalents de NaOH ajoutés par molécule d'acide hexavanadique ($x = 6z$) en présence de ClO_4Na 0,5 M, pour quatre concentrations c exprimées en atomes-grammes V par litre. Les

courbes en traits pleins seraient obtenues si les deux premières acidités étaient fortes. En réalité, on obtient les courbes en pointillé.

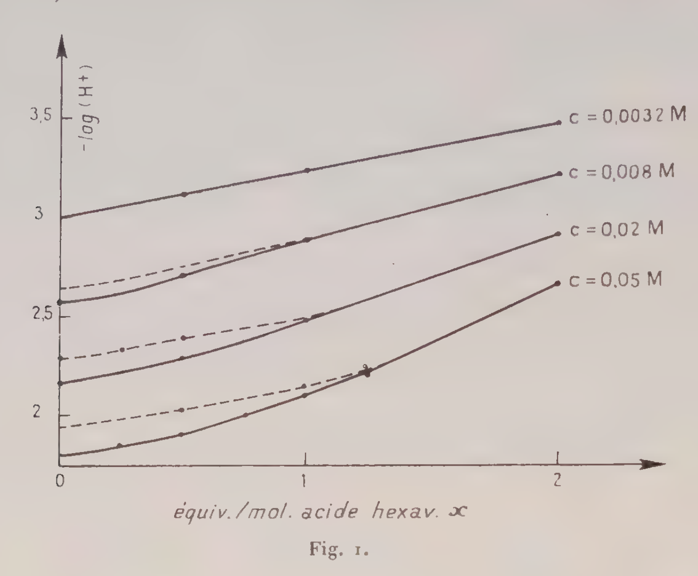


Fig. 1.

Les divergences obtenues proviennent de ce que pour $x < 1$ l'acidité propre est suffisante pour que puisse commencer la formation du cation VO_2^+ suivant :

$$(HV_6O_{17})H^{--} + 8H^+ \rightleftharpoons 6VO_2^+ + 5H_2O.$$

c. Les circonstances de la précédente réaction ont pu être précisées en opérant dans des milieux de forte acidité. La proportion α d'espèce hexavanadique est déterminée par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 390 mμ où son absorption est bien supérieure à celle de VO_2^+ : les variations de α avec l'acidité, d'une part, et avec la concentration en V, d'autre part, vérifient bien les coefficients de réaction.

En effet, en appelant K la constante d'équilibre de la réaction, la dérivation logarithmique donne

$$6\log 10(1-\alpha) - \log 10\alpha = 5 + \log\frac{K}{6} + 8\log(H^+) - 5\log c,$$

le facteur 10 étant introduit pour faciliter les calculs des log et c étant la concentration totale en V.

Le premier membre se représente en fonction de $\log(H^+)$ par une droite de pente voisine de 8 (*fig.* 2); de plus, les droites relatives à deux valeurs de c sont bien écartées parallèlement aux abscisses d'une quantité $\Delta\log(H^+)$ telle que $\Delta\log(H^+)/\Delta\log c = 5/8$.

d. Les deux premières acidités étant fortes, il est possible de calculer la troisième acidité par les formules classiques en tenant compte des ions H fournis par la dissociation de la troisième acidité assez forte. On trouve :

$$K = 7,5.10^{-4} \quad \text{à la force ionique utilisée.}$$

En conclusion, les solutions d'acide vanadique sont du type hexavanadique $(HV_6O_{17})H_3$ et lors de leur neutralisation jusqu'à trois équivalents de base, elles ne renferment pratiquement que les ions $(HV_6O_{17})^{---}$ $(HV_6O_{17})H^{--}$ et VO_2^+. (Ce dernier apparaissant surtout si l'on ajoute un excès d'acide.) On comprend pourquoi elles déposent si lentement l'acide vanadique insoluble ; la très faible teneur en particules non chargées due à la force de l'acide, s'oppose à leur agglomération.

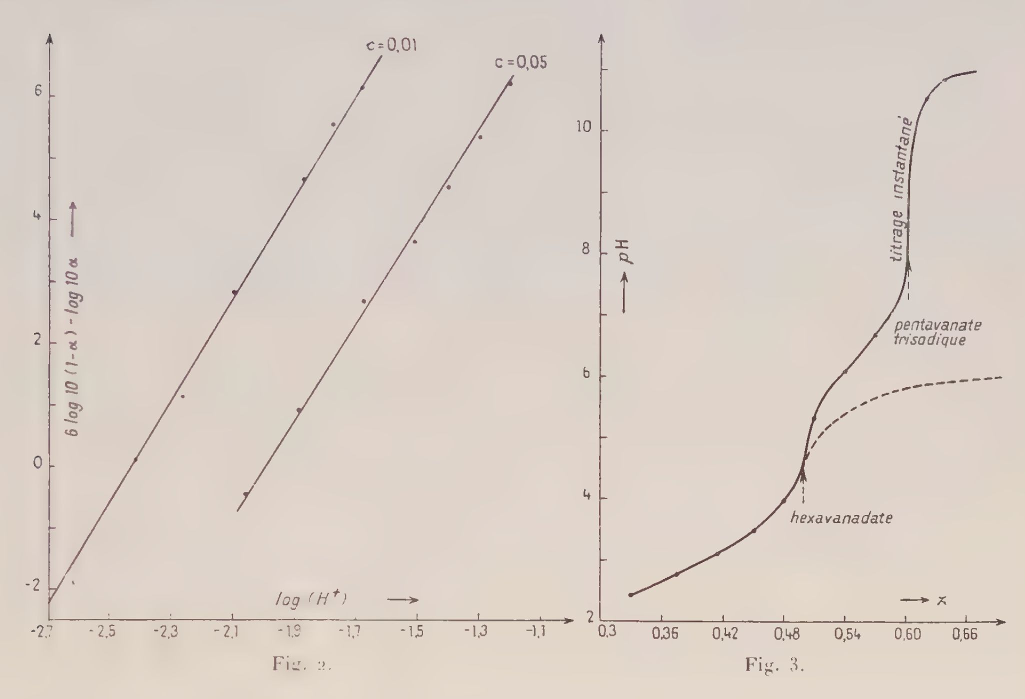


Fig. 2. Fig. 3.

Il restait toutefois à expliquer l'existence des pentavanadates, tels ceux du type $V_5O_{14}^{---}$. Reportons-nous à nouveau à la figure 3. Un titrage instantané au-delà de $z = 0,5$ montre un saut très net pour $z = 0,6$ corrrespondant au pentavanadate trisodique (ce saut est beaucoup moins net si l'on substitue ClNa à ClO_4Na). Par contre, un titrage lent effectué sur des solutions vieillies donne la courbe en pointillé avec un point d'équivalence à $z = 1$ correspondant à VO_3Na.

L'ion pentavanadique serait ainsi le produit primaire de la dégradation de l'ion hexavanadique, ce qui explique les possibilités d'obtention des pentavanadates parallèlement aux hexavanadates.

(*) Séance du 25 mars 1957.

(1) *Z. Physik. Chem.*, 45, 1903, p. 129-175.

(2) *Bull. soc. chim. France*, 13, 1946, p. 160.

(3) *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 1956, p. 201.

(4) G. Jander et K. F. Jahr, *Z. anorg. allg. Chem.*, 212, 1933, p. 1 ; Jahr, *Z. Elektr.*, 47, 1941, p. 810.

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de l'argon dissous dans les solutions d'iodure de potassium soumis à l'oxydation par les ultrasons.* Note de M. **Henri Guéguen**, présentée par M. Eugène Darmois.

La quantité d'iode dégagée en présence de l'argon varie peu en fonction de la concentration d'iodure de potassium. Le rendement présente cependant un maximum pour une concentration voisine de 5 %.

Des études antérieures, (1) et (2), ont montré que les solutions d'iodure de potassium saturées d'air, d'oxygène ou d'azote, dégagent une quantité d'iode presque indépendante de la concentration dans le cas de l'azote, mais présentant un maximum pour la concentration de 10 % dans le cas de l'air, de 65 % dans le cas de l'oxygène. L'objet de cette étude est de juger du rôle de l'argon dans le phénomène d'oxydation de l'anion iodhydrique par les ultrasons.

Appareillage et technique. — *a. Générateur d'ultrasons.* — La fréquence est de 960 kc/s. La puissance de 25 W fournie par le générateur est appliquée à une éprouvette de verre mince à fond rond.

b. Montage pour la saturation par l'argon. — Les solutions d'iodure de potassium initialement neutres ont été soumises d'abord à un dégazage pour éliminer le gaz carbonique et le peu d'iode dégagé par oxydation spontanée à la lumière. Le ballon dans lequel on fait bouillir les solutions est surmonté d'un réfrigérant, ce qui évite la variation de leur concentration. Ensuite elles sont refroidies par arrosage du ballon pendant que l'argon y barbotte.

La pureté de l'argon utilisé est évaluée d'après la Société L'Air liquide qui fournit ce gaz à 0,01 % d'oxygène et 0,04 % d'azote.

Après saturation par l'argon, les solutions d'iodure de potassium sont transvasées dans l'éprouvette d'ultrasonation et par un jeu de robinet à trois voies le gaz est envoyé dans la partie supérieure de l'éprouvette sous la pression de 1,5 kg/cm^2 pour en chasser l'air. La pression du gaz surnageant est ramenée à la pression atmosphérique pendant qu'on bouche hermétiquement l'éprouvette pour éviter toute entrée d'air.

Le traitement porte sur 30 ml de liquide exposés à la lumière diffuse et dure 1 h à la puissance de 25 W.

c. Dosage de l'iode. — L'iode a été dosé par l'hyposulfite centinormal au moyen d'une microburette en sorte que le volume de $S_2O_3Na_2$ exprimé en millilitres est le dizième du nombre de micro-atome-gramme d'iode, noté μI. L'indicateur employé est le thiodène, en solution aqueuse à 10 % à raison de 1 ml pour 30 ml de solution d'iodure de potassium.

Résultats des mesures. — Le tableau ci-dessous rapporte les séries de mesures :

Concentration. C %.	Centimètres cubes de $S_2O_3Na_2$, expériences n° 1.	n° 2.	n° 3.	Moyenne.
2,5 %	0,31	0,33	0,34	0,32
5	0,86	0,65	0,65	0,65
10	0,63	0,62	0,63	0,63
25	0,58	0,60	0,60	0,60
40	0,42	0,42	0,41	0,42
50	0,38	0,40	0,40	0,40
80	0,33	0,35	0,31	0,33
100	0,12	0,15	0,13	0,13

Conclusion. — Avec l'argon la quantité d'iode dégagée, tout en présentant un maximum peu accusé vers 5%, est assez faible et toujours inférieure à celle dégagée en présence de l'oxygène (2). Après ce maximum de 6,5 μI, la fonction μI décroît lentement lorsque la concentration C augmente. Il est probable que la solubilité de l'argon va en diminuant lorsque la concentration en sel dissous augmente. On doit donc s'attendre à une cavitation moins intense, pourtant nécessaire à la formation des produits oxydants. Toutefois, ce maximum vers 5 % est assez inattendu.

(1) G. Guéguen, *Diplôme d'études supérieures*, Lille, soutenu le 25 janvier 1957.

(2) Communication à la Société de Chimie Physique (séance du 13 février 1957).

(Laboratoire de Chimie C, Sorbonne, Paris).

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la décomposition thermique du nitrate d'ammonium. Action des halogènes.* Note (*) de MM. **Georges Guiochon** et **Léon Jacqué**, présentée par M. Paul Pascal.

La thermolyse du nitrate d'ammonium en présence d'halogénures comporte une période d'induction, dont la durée indépendante de la concentration en halogénures, est une fonction exponentielle de 1/T; elle diminue pour les teneurs croissantes en NO_3H libre. Pendant cette période, apparaissent des traces de chlore libre; l'injection de chlore gazeux dans le sel fondu supprime la période d'induction.

Divers auteurs, notamment Saunders (1), Tramm et Velde (2), Keenan (3), ont étudié l'influence de faibles proportions de chlorure d'ammonium ou de sodium sur la thermolyse du nitrate d'ammonium. Nous avons repris l'étude de ce phénomène par la méthode thermogravimétrique, déjà décrite (4), ainsi que par analyse thermique différentielle, en comparant la thermolyse du nitrate pur ou chargé d'halogénures, chauffé à des températures constantes échelonnées entre 160 et 250°; les prises d'essai, de 20

à 200 mg, pour 250°, étaient progressivement accrues aux températures plus faibles, pour atteindre, à 160°, 2 000 à 6 000 mg. Les mélanges essayés contenaient respectivement : 1,2 % FNH_4; 0,01, 0,05, 0,2, 1, 5, 10 30 % $ClNH_4$; 0,5, 5 % ClNa; 5 % $BrNH_4$; 5 % INH_4.

La figure 1 présente les enregistrements d'expériences faites : à 250° avec des proportions croissantes de $ClNH_4$, à 200° avec 5 % de $ClNH_4$.

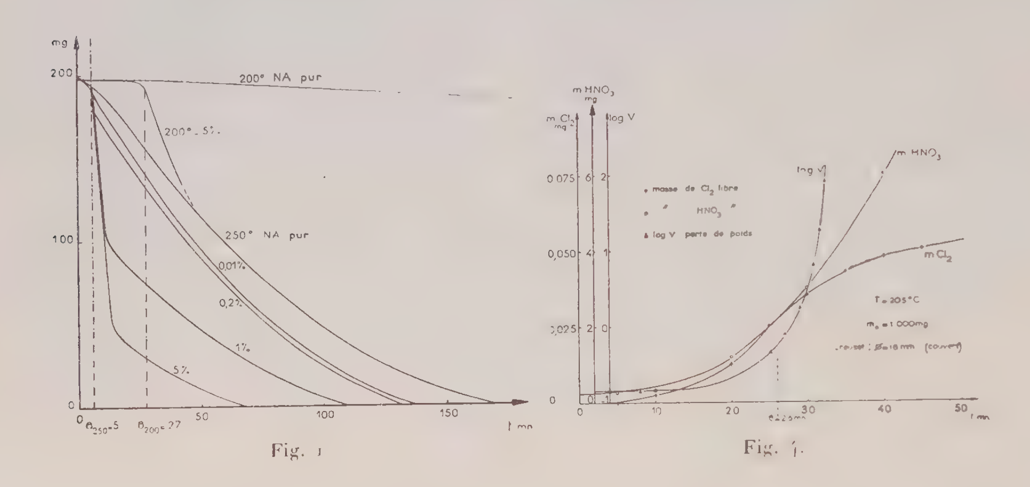


Fig. 1 Fig. 2.

Toutes autres conditions égales, le chauffage isotherme donne, au début, une perte de poids pratiquement identique pour le sel pur ou contenant $ClNH_4$. La coïncidence cesse après 5 mn à 250°, 25 mn à 200°, 4 h 30 à 160°; le sel contenant l'halogénure prend alors une vitesse de décomposition accrue, souvent plusieurs dizaines de fois supérieure; la vitesse se ralentit ensuite pour tendre, au bout d'un temps variable, vers celle du sel pur.

La période d'induction θ précédant la réaction vive est pratiquement indépendante de la concentration en $ClNH_4$, du moins dans de larges limites (*fig.* 2).

La vitesse maximale atteinte, qui dépend d'ailleurs des conditions géométriques, varie avec la concentration; elle prend sa plus grande valeur vers 5 %.

La courbe obtenue en portant les logarithmes de la période d'induction θ en fonction de l'inverse de la température absolue, est une droite. Un résultat semblable est observé pour les chlorures, bromures et iodures (*fig.* 3).

Pour FNH_4 on n'a observé ni réaction vive ni période d'induction; on libère seulement un peu d'acide fluorhydrique attaquant le creuset.

Il y a lieu de noter que lorsqu'on opère sur de très faibles masses, le phénomène d'accélération dû aux halogénures s'atténue progressivement et peut même disparaître; ceci s'observe également, lorsqu'à poids égal, on fait croître la section du creuset.

En opérant par analyse thermique différentielle entre le sel pur et le sel contenant une quantité connue d'halogénure, on observe d'abord l'identité des températures puis, brusquement, une élévation de température de

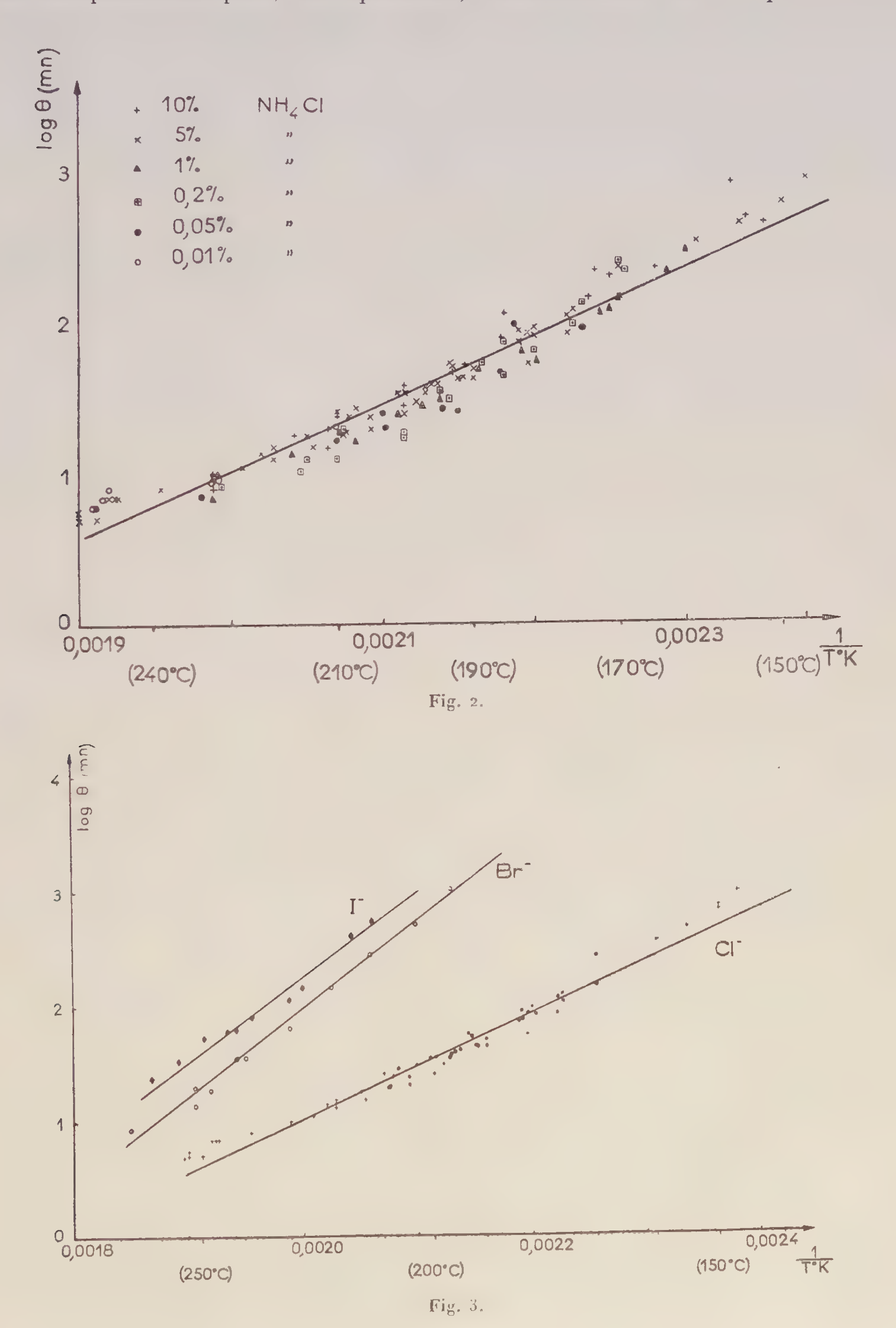


Fig. 2.

Fig. 3.

l'échantillon contenant l'halogénure. Souvent de plusieurs degrés, cet échauffement atteint parfois 20°. Ceci montre que les mesures de vitesse de perte de poids, en présence d'halogénures, effectuées sur les enregistrements de thermogravimétrie ne peuvent être rapportées à une température définie que si elles sont faites au début du phénomène. Les mesures de période d'induction par analyse thermique différentielle concordent avec celles effectuées par thermogravimétrie et sont également indépendantes de la concentration. Plusieurs des points expérimentaux sont portés sur les figures 2 et 3.

Ayant observé que le gaz dégagé au cours de la réaction contenait une quantité notable de chlore, nous avons dosé ce dernier sur des échantillons maintenus à température constante pendant des fractions croissantes de la période d'induction.

La figure 4 montre que le chlore n'apparaît que très lentement au début et devient nettement dosable à la fin de la période d'induction. Sa concentration croît ensuite, de même que la concentration en NO_3H libre. Il semblait donc que le chlore intervint dans le mécanisme de la thermolyse accélérée. Nous l'avons vérifié, par analyse thermique différentielle, en introduisant dans du nitrate pur fondu de faibles quantités de chlore gazeux. A 190° la période d'induction, normalement de 1 h environ, est réduite à une dizaine de secondes, encore qu'il soit impossible de dire si ce retard est attribuable à la réaction elle-même ou à la technique expérimentale.

L'addition de NO_3H, à raison de 3,2 et 1,6 % dans des mélanges contenant 5 % de $ClNH_4$, réduit aussi très fortement les périodes d'induction.

En conclusion, la libération du chlore paraît être une étape essentielle de l'activation de la thermolyse du nitrate d'ammonium et jouer le rôle de facteur déterminant dans la cessation de la période d'induction précédant son accélération.

(*) Séance du 25 mars 1957.
(1) *J. Chem. Soc.*, 121, 1922, p. 698.
(2) *Ang. Chem.*, 47, 1934, p. 782.
(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1379.
(4) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 771.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action complexante de la triéthanolamine sur les sels de cuivre : influence du* pH. Note (*) de Mme **Michelle Gibaud**, présentée par M. Louis Hackspill.

La triéthanolamine donne avec les sels de cuivre des complexes en agissant, suivant le pH, sous sa forme moléculaire ou sous une forme partiellement ionisée, les milieux neutre et alcalin favorisant la mobilité des hydrogènes des fonctions alcool. La condensation, les domaines d'existence et les constantes de stabilité des divers complexes ont été déterminés par potentiométrie, spectrophotométrie, cryoscopie et polarographie.

Dans un travail précédent [1], nous avions exploré le système : triéthanolamine T — ions Cu^{++} en milieu acide et neutre par une méthode dérivée de celle de Bjerrum et avions conclu à l'existence de deux complexes : $[TCu]^{++}$ et $[T_2Cu]^{++}$ [2]. La méthode supposait la présence de deux constituants seulement : T et Cu^{++} et déterminait la concentration (T complexée) d'après la différence de pH constatée lorsqu'on ajoutait une même quantité de T à deux solutions d'un de ses sels à même concentration dont l'une contenait en outre un sel de cuivre. Or, si des ions OH^- entrent dans le complexe (ou, ce qui revient au même, si T agit sous forme ionisée), il se produit également un abaissement de pH qui peut être imputé, à tort, à la disparition d'une quantité égale de T [2]. De plus, la méthode de Bjerrum ne permet pas de déterminer le degré de condensation des complexes formés.

Nous avons donc repris cette étude, à l'aide de la potentiométrie, en utilisant des mesures de pH, de potentiels de Cu^{++} et les variations de la surface potentiométrique en fonction de la dilution [3]. (Nous avons ensuite complété et vérifié nos résultats par des mesures spectrophotométriques, cryoscopiques et polarographiques.) A tout moment, ces données permettent d'établir les rapports

$$\frac{(\text{T complexée})}{(\text{Cu}^{++}\text{ complexé})},\quad \frac{(\text{OH}^-\text{ complexé})}{(\text{Cu}^{++}\text{ complexé})},\quad \frac{(\text{Cu}^{++}\text{ complexé})}{(\Sigma\text{ complexes})},$$

les deux premiers conduisant aux formules des composés formés, l'autre à leur degré de condensation.

L'alcalinisation, à plusieurs dilutions, d'une solution d'un sel de triéthanolamine TH^+ et d'un sel de cuivre [rapport $(TH^+)/(Cu^{++}) = 2,5$] se traduit par (*fig.* 1) :

— un premier point d'équivalence, après l'addition de 2 OH^-/Cu^{++} : l'un des OH^- servant à transformer un ion TH^+ en T qui entre dans le complexe, l'autre y pénétrant tel quel [4].

— un point de concours des courbes à différentes dilutions après disparition de 2,5 OH^-/Cu^{++} ainsi répartis : un OH^- nécessaire pour transformer un TH^+ en T, 1,25 OH^- directement lié au cuivre dans le complexe [4] et 0,25 OH^- fournissant 0,25 T qui demeure à l'état libre ;

— un deuxième point d'équivalence après addition de 4,5 OH^-/Cu^{++}; un de ces ions OH^- apportant toujours la molécule T complexée, deux autres étant directement utilisés dans le complexe [4], les 3/2 restants enfin, libérant une molécule et demie de T non complexée. L'évaluation, en chaque point de la courbe des rapports précédents conduit à envisager l'existence des complexes suivants : $[TCu]^{++}$, $[T_2Cu_2(OH)_2]^{++}$, $[T_4Cu_4(OH)_5]^{+++}$, $[T_2Cu_2(OH)_4]^0$ qui se répartissent ainsi (*fig.* 2) : dans la zone précédant le premier point d'équivalence, coexistent $[TCu]^{++}$ et $[T_2Cu_2(OH)_2]^{++}$, ce dernier étant complètement formé au point d'équivalence. Au delà, existent simultanément

$$[T_2Cu_2(OH)_2]^{++} \quad \text{et} \quad [T_4Cu_4(OH)_5]^{+++},$$

celui-ci atteignant sa concentration maximum au point de concours. Peu avant celui-ci, apparaît $[T_2Cu_2(OH)_4]^0$ au détriment des deux autres, mais sans que

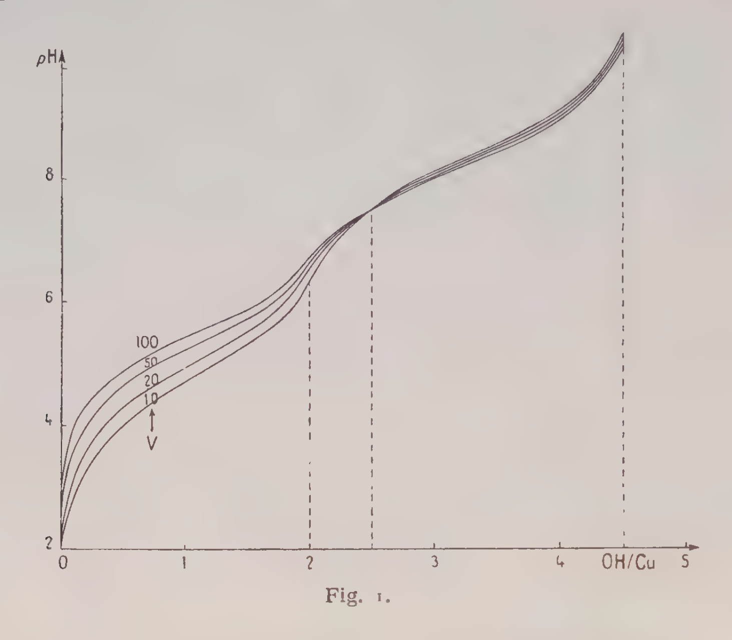


Fig. 1.

leur proportion en devienne négligeable, au moins jusqu'à pH 8, limite admise pour le bon fonctionnement de l'électrode de cuivre. Le calcul des constantes

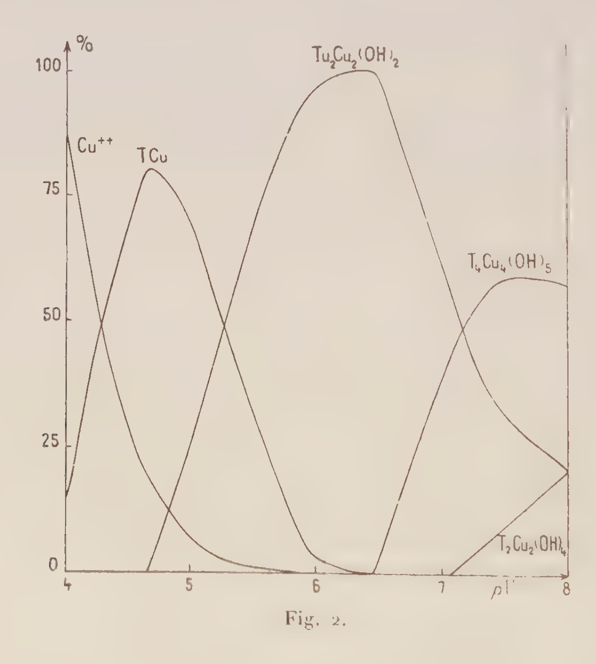


Fig. 2.

de dissociation respectivement égales à $10^{-4,7}$, $10^{-27,9}$, $10^{-63,5}$, 10^{-40} permet de retrouver $[TCu]^{++}$ précédemment établi par la méthode de Bjerrum [1]. Pour

mettre en évidence d'éventuels complexes plus riches en T, nous avons titré, par de la soude, du sulfate de cuivre en présence d'excès variables de TH^+. L'étude des courbes $-\log(Cu^{++}) = f[-\log(T)]$ à pH constant et

$$\log(Cu^{++}) = f(pH) \text{ à } (T) = \text{const.}$$

nous a permis de retrouver $[TCu]^{++}[T_2Cu_2(OH)_2]^{++}[T_2Cu_2(OH)_4]^0$ avec une bonne concordance pour les constantes. Est apparu, en plus, en présence d'un gros excès de TH^+ et en milieu légèrement alcalin un complexe $[T_2Cu(OH)_2]^0$.

L'étude de l'absorption du mélange $SO_4Cu + 2T$ en fonction de quantités croissantes de OH^- permet de retrouver qualitativement certains des résultats précédents. Lorsque $(OH^-)/(Cu^{++})$ varie de 0 à 2, on observe suivant les longueurs d'onde : un maximum d'absorption pour $(OH^-)/(Cu^{++}) = 1,25$, un autre pour $(OH^-)/(Cu^{++}) = 2$, l'existence de deux points isobestiques, l'un à 9500 Å pour $0 < (OH^-)/(Cu^{++}) < 1$, l'autre à 8400 Å pour $1 < \frac{(OH^-)}{(Cu^{++})} < 2$. Ceci prouve la présence de complexes renfermant 1, 1,25 et $2\,OH^-/Cu^{++}$. Lorsque $(OH^-)/(Cu^{++})$ devient supérieur à 2, l'absorption décroît quelle que soit la longueur d'onde, puis se fixe à partir de pH 14, montrant ainsi l'existence d'un complexe plus riche en OH^- que $[T_2Cu_2(OH)_4]^0$. Ce complexe possède une absorption supérieure à celle du cuprate $Cu(OH)_4$ qui existe naturellement dans cette zone de pH. Il est donc en équilibre avec lui et doit renfermer le même nombre de OH^- car l'absorption, à partir de pH 14, ne varie plus. Nous l'avons étudié par la méthode des variations continues appliquée, à pH 14,3, aux deux constituants : T et $Cu(OH)_4$; il a pour formule $[TCu(OH)_4]^{--}$ et la constante de la réaction

$$T + Cu(OH_4) \rightleftharpoons [TCu(OH)_4]^{--}$$

est $10^{-3,4}$.

Des mesures cryoscopiques dans l'eutectique NO_3K-glace nous ont permis de vérifier le degré de condensation des complexes formés. La courbe représentant l'abaissement moléculaire de solutions de triéthanolamine et de nitrate de cuivre en fonction de l'addition de potasse décroît de $(OH^-)/(Cu^{++}) = 0$ à $(OH^-)/(Cu^{++}) = 1,25$ puis croît jusqu'à $(OH^-)/(Cu^{++}) = 2$; la valeur de l'abaissement obtenue pour ce rapport est égale à celle relative à $(OH^-)/(Cu^{++}) = 1$ et indique que les complexes à 1 et $2\,OH^-/Cu^{++}$ sont bicondensés. Par contre, l'abaissement moléculaire minimum correspond à un degré moyen de condensation égal à 2,6 et confirme la présence en ce point d'un mélange de complexes bicondensés et tétracondensé. Enfin, l'abaissement moléculaire obtenu pour des solutions favorisant la formation de $[T_2Cu(OH)_2]^0$ confirme son caractère non condensé.

En dernier lieu, quelques expériences polarographiques ont également prouvé l'existence de ce dernier composé et ont surtout montré qu'il n'en existait pas renfermant plus de 2 T par ion Cu^{++}.

(*) Séance du 25 mars 1957.

([1]) M. Gibaud, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1127.

([2]) Comme il est indiqué ci-dessous, ce dernier complexe répond en réalité à la formule $[TCu(OH)]_2^{++}$.

([3]) J. Lefebvre, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1037.

([4]) Pour des raisons de commodité d'écriture, nous avons adopté des notations correspondant à la formation de sels basiques $T_xCu_y(OH)_z$ au lieu de faire intervenir l'acidité des fonctions alcooliques.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cétones dérivées du dibenzo [a, d] subérane. Formation et réarrangement des cétols dérivés de la dibenzo-2.3, -6.7 subéranedione-4.5.* Note (*) de M. **Lucien Nedelec**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'action des bases organiques sur la dibenzo-2.3, -6.7 subéranedione-4.5 conduit par condensation cétolique à un dimère qui se déshydrate, en milieu acide, avec contraction de cycle pour donner un composé anthracénique. On a vérifié que les acétals d'α-cétols plus simples subissaient sous l'action des acides une transposition semblable conduisant aux acyl-9 anthracènes correspondants.

La dibenzo-2.3, -6.7 subéranedione-4.5, I, précédemment décrite ([1]), est en relation de tautomérie avec une dibenzotropolone, II, qui n'a pu jusqu'à présent être mise en évidence vraisemblablement du fait de sa trop grande instabilité. Il était par suite indiqué de chercher à accéder aux esters de cette forme instable en appliquant à I les réactions classiques d'estérification en présence de bases organiques; les alcalis en solution aqueuse devant être proscrits puisqu'ils provoquent rapidement le réarrangement benzilique de I en acide anthracène carboxylique-9.

J'ai bientôt constaté que la dione I subissait une transformation sous l'action des bases organiques seules, en l'absence de tout agent d'estérification. Par un léger chauffage dans la pyridine ou la triéthylamine ou mieux par simple dissolution à froid dans la diéthylamine, il se dépose un produit incolore, très peu soluble dans la plupart des solvants, F_{inst} 285° (déc.). Seule parmi les bases utilisées la pipéridine provoque la formation d'un produit différent, contenant de l'azote, cristaux jaunes, F_{inst} 195°, dont l'étude a été provisoirement laissée de côté.

Le composé incolore, obtenu dans le cas général, redonne partiellement par chauffage dans le vide la dione I et la même régénération se produit, plus complètement, lorsqu'on le traite avec l'*o*-phénylènediamine car on est alors conduit à la quinoxaline de la dicétone avec un rendement de 90 %. De plus, comme dans le cas de la dicétone I, la potasse hydroalcoolique le transforme en acide anthracène carboxylique-9 (80 % de la théorie).

Ces propriétés permettaient de penser que la transformation observée sous l'action des bases organiques consistait en une condensation cétolique

de la dicétone sur elle-même aboutissant à la structure III. Les résultats de l'analyse centésimale étaient d'ailleurs en accord avec une telle hypothèse et l'application de la méthode de Zerewitinoff indiquait la présence d'un seul hydrogène mobile pour une formule brute, $C_{30}H_{20}O_4$, correspondant à deux molécules de la dione de départ.

I

II

III IV V VI

Une confirmation de la structure de ce dimère a été ensuite recherchée dans sa déshydratation qui s'effectue facilement. En effet, sous l'action de l'acide sulfurique à 50 % dans l'acide acétique, le produit de condensation III donne avec de bons rendements un composé jaune citron, F_{inst} 294-295°, dont la formule brute, $C_{30}H_{18}O_3$, correspond bien à l'élimination d'une molécule d'eau pour une molécule du dimère. (Masse moléculaire trouvée par cryoscopie dans le camphre : 420 ± 20, calculée : 426.) Par chauffage avec l'*o*-phénylènediamine ce composé donnait une quinoxaline, $C_{36}H_{22}ON_2$, cristaux jaunes fluorescents, F_{inst} 239-240°, preuve de la présence du groupement α-dicétonique. Toutefois, il présentait d'autres propriétés qui s'accordaient mal avec la structure VI formée suivant le mode de déshydratation attendu. L'allure anthracénique du spectre, de même que la faible fluorescence qu'il présentait à l'état cristallisé en lumière ultraviolette suggéraient la présence dans la molécule d'un cycle anthracénique, ce qui conduisait à envisager pour ce composé la structure V. Cette structure s'est trouvée confirmée par l'oxydation chromique qui fournit deux produits d'oxydation distincts, correspondant aux deux parties de la molécule, d'une part l'anthraquinone, d'autre part la dilactone de l'acide benzophénone-2.2′ dicarboxylique qu'on obtient également par oxydation de la dione I. L'existence du cycle cycloheptanique devait être établie avec plus de certitude encore à partir de la quinoxaline dont l'oxydation aboutit à un mélange d'anthraquinone et de quinoxaline de la dibenzo-2.3, -6.7 subéranetrione déjà connue ([1]).

Le chauffage dans la potasse hydroalcoolique transforme le composé V en acide anthracène carboxylique-9 avec 80 % de rendement. L'obtention de cet acide résulte probablement d'une coupure hydrolytique de la molécule (au niveau du trait en pointillé) accompagnée du réarrangement benzilique de la partie dibenzocycloheptanique.

La formation du composé V pouvait s'expliquer par une isomérisation du dimère III en cétol isomère IV, qui du fait de sa structure dihydro-anthracénique devait se déshydrater facilement en V. En effet, ce type de transposition était déjà connu (2) et en particulier une contraction de cycle analogue a été récemment constatée pour des α-cétols de la série du cycloheptane qui se transposent, par chauffage avec de l'hydroxyde de plomb, en cétols cyclohexaniques isomères plus stables (3). La grande tendance à la déshydratation des dérivés dihydroanthracéniques du type IV vient probablement ici faciliter le réarrangement.

VII

VIII

IXa, R=CH_3
IXb, R=C_6H_5

Xa, R=CH_3
Xb, R=C_6H_5

L'étude de cétols plus simples, VII (R=CH_3, ou R=C_6H_5) devait permettre de montrer, éventuellement, la généralité du phénomène de transposition dans cette série et de confirmer en même temps les structures du dimère et de son produit de déshydratation. L'accès direct à ces cétols, théoriquement possible par condensation d'une molécule de magnésien sur la dicétone I, s'est révélé impraticable par suite de la formation du dimère et de résines incristallisables dues probablement aux réactions secondaires que provoque l'action du réactif de Grignard sur les α-dicétones. Par suite, le blocage de l'un des carbonyles de la dione sous forme d'acétal présentait plus de sécurité pour leur préparation. Effectivement, le mono-acétal diéthylique, VIII, $C_{19}H_{20}O_3$, aiguilles incolores, F_{inst} 119-120°, obtenu par dissolution de I dans l'éthanol absolu en présence de chlorure de thionyle, se condense régulièrement avec CH_3MgI et C_6H_5MgBr pour donner les alcools correspondants :

Acétal diéthylique de la méthyl-5 hydroxy-5 dibenzo-2.3, -6.7 subérone-4, IX *a*, $C_{20}H_{24}O_3$, bâtonnets incolores, F_{inst} 98-99°;

— Acétal diéthylique de la phényl-5 hydroxy-5 dibenzo-2.3, -6.7 subérone-4, IX *b*, $C_{25}H_{26}O_3$, bâtonnets incolores, F_{inst} 111-112°.

J'ai constaté que les acides minéraux dilués, en milieu acétique ou alcoolique, transformaient déjà facilement à froid ces deux alcool-acétals respec-

tivement en acétyl-9 anthracène, X *a*, et en benzoyl-9 anthracène, X *b*, identifiés avec des échantillons préparés par synthèse.

Les cétols intermédiaires VII n'ont pas été isolés vraisemblablement du fait de leur trop grande sensibilité aux acides. Cependant la formation d'acyl-9 anthracènes par hydrolyse acide des alcool-acétals justifiait entièrement le mode de déshydratation envisagé pour le dimère de la dibenzo-2.3, -6.7 subéranedione-4.5.

(*) Séance du 25 mars 1957.

(1) J. Rigaudy et L. Nedelec, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1287.

(2) A. Favorsky, *Bull. Soc. Chim.*, **39**, 1926, p. 216; **43**, 1928, p. 551; *voir* également I. Elphimoff-Felkin, *Bull. Soc. Chim.*, **12**, 1956, p. 1845.

(3) I. Elphimoff-Felkin et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1978; I. Elphimoff-Felkin, G. Le Ny et B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, **12**, 1956, p. 1853.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réarrangements* D-*lactoniques de bis-hydroperoxydes stéroïdes.* Note (*) de MM. **Léon Velluz, Gaston Amiard, Jacques Martel** et **Julien Warnant**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les bis-hydroperoxydes en 17 de la 3α-acétoxy étiocholane 11.17-dione et de l'acétate d'estrone ont été préparés par action du peroxyde d'hydrogène. Ces dérivés se singularisent par leur réarrangement en D-lactones épimères 13α lors de leur décomposition thermique.

Ainsi que nous l'avons décrit (1), le peroxyde d'hydrogène en éther attaque lentement et complètement, au niveau de la fonction cétone, les stéroïdes porteurs de carbonyles en 3 ou 20. Les bis-hydroperoxydes ainsi obtenus, de structures géminées, I, II, III, sont relativement stables.

Le *t*-butanol, à la place de l'éther, permet d'accéder à de meilleures concentrations en peroxyde d'hydrogène. Par l'intermédiaire de ce solvant, nous avons fait entrer en réaction deux stéroïdes carbonylés en 17, jusque-là réfractaires à l'attaque : d'une part la 3α-acétoxyétio-cholane 11.17-dione, d'autre part l'acétate d'estrone.

On dissout la 3α-acétoxy étiocholane 11.17-dione dans une solution *t*-butanolique de peroxyde d'hydrogène à 8 % et ajoute une goutte d'acide chlorhydrique concentré. On évapore à faible volume, sous pression réduite et à froid, jusqu'au début de la cristallisation. Rdt 83 %. La 3α-acétoxy 17.17-bis-hydroperoxy 11-étiocholanone se décompose vers 190°, $[\alpha]_D \neq 0$ ($c = 0{,}5$ %, tétrahydrofuran).

L'acétate d'estrone, traité de façon semblable, fournit 90 % de 3-acétoxy 17.17-bis-hydroperoxy $\Delta^{1,3,5}$-estratriène se décomposant vers 125°, $[\alpha]_D + 7°{,}5$ ($c = 1$ %, tétrahydrofuran).

Les bis-hydroperoxydes obtenus, de type IV, se réarrangent en D-lactones au cours de leur estérification et de leur thermolyse.

A. On sait que l'estérification des hydroperoxydes tertiaires est accompagnée, dans certains cas, d'une transposition : un oxygène de la fonction peroxydique s'insère entre les carbones d'une liaison adjacente [2], [3], [4].

I II III IV

V VI VII

Soumis à l'estérification, les bis-hydroperoxydes dérivant des 17-cétostéroïdes subissent une transposition de ce type et ne conduisent pas aux diesters normaux. Dès la température ordinaire, l'acétylation en pyridine fournit en effet les D-lactones, V, que l'on peut obtenir également, à partir des 17-cétostéroïdes, par action des peracides [5] ou encore du peroxyde d'hydrogène en acide acétique [6] ou en milieu alcalin [7].

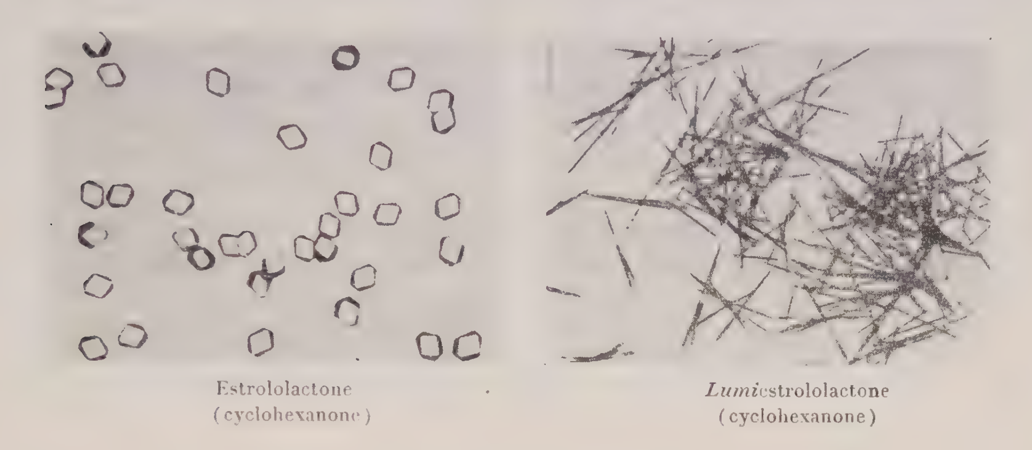
On traite la 3 α-acétoxy 17.17-bis-hydroperoxy 11-étiocholanone en solution pyridinique à température ambiante par l'anhydride acétique. Le produit brut fractionné par chromatographie sur alumine fournit la lactone V déjà décrite [5], F 182°, $[\alpha]_D + 14°$ ($c = 1$ %, chloroforme).

De la même façon, on soumet le 3-acétoxy 17.17-bis-hydroperoxy $\Delta^{1,3,5}$-estratriène en pyridine, à l'action de l'anhydride acétique. Après saponification et précipitation chlorhydrique, on recristallise en cyclohexanone. On obtient l'estrololactone, F 347°, $[\alpha]_D + 33°$ ($c = 1$ %, pyridine), déjà préparée par Westerfeld [7] et Jacobsen [6] par l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'estrone.

B. Des résultats nouveaux apparaissent lors de la décomposition thermique.

En effet, à partir de la 3α-acétoxy 17.17-bis-hydroperoxy 11-étiocholanone, l'ébullition en xylène, oxyde de butyle ou éthoxyéthanol, fournit 15 % d'une D-lactone isomère de celle décrite ci-dessus. L'isomérie résulte manifestement d'une épimérisation du carbone 13, car l'hydrolyse des deux lactones fournit le même acide 12-éthylénique, VI [5]. Puisque l'insertion d'oxygène est réalisée par les peracides sans inversion en 13, on doit admettre que la décomposition thermique des bis-hydroperoxydes procède d'un mécanisme différent, qui peut assigner l'orientation α au méthyle angulaire 18, VII.

Il en est de même lorsqu'on décompose en toluène bouillant le bis-hydroperoxyde issu de l'acétate d'estrone. Sans doute sépare-t-on dans ce cas, après saponification, une proportion importante de l'estrololactone qui fut obtenue par Westerfeld (7). Mais, on isole également 10 % de la



Estrololactone (cyclohexanone) — *Lumi*estrololactone (cyclohexanone)

lactone épimère, VII. Par analogie avec le cas précédent, il est raisonnable d'admettre que, dans cette dernière lactone, l'orientation du carbone 18 est α comme dans le photo-épimère de l'estrone décrit par Butenandt (8) sous le nom de *lumi*estrone. Pour cette raison, nous dénommons la nouvelle D-lactone : *lumi*estrololactone, bien qu'on l'obtienne sans irradiation.

On chauffe 30 mn, à 120-125°, une suspension de 0,2 g de 3 α-acétoxy 17.17-bis-hydroperoxy 11-étiocholanone dans 10 ml d'oxyde de butyle jusqu'à disparition de l'oxygène actif au papier iodo amidonné. Après refroidissement, on obtient de belles aiguilles de D-*lumi*lactone qu'on recristallise en benzène-cyclohexane. F 265°, $[\alpha]_D + 6°$ ($c = 1$ %, chloroforme).

Une suspension de 2 g de 3-acétoxy 17.17-bis-hydroperoxy $\Delta^{1,3,5}$-estratriène dans 40 ml de toluène est portée à l'ébullition pendant 20 mn. Après saponification alcaline et acidification, le produit brut est cristallisé en cyclohexanone. On obtient un mélange des deux lactones épimères qui se distinguent déjà nettement par leurs formes cristallines (photomicrographies). La séparation est réalisée par sublimation fractionnée à 210° sous 2-3 mm de mercure. La *lumi*estrololactone est recueillie dans le sublimat, puis cristallisée en cyclohexanone. F 308°, $[\alpha]_D + 10°$ ($c = 1$ %, pyridine).

L'accès direct aux D-*lumi*lactones semble difficile, voire impossible, par action du peroxyde d'hydrogène ou des peracides sur les *lumi* 17-céto-stéroïdes, dont le carbonyle est trop peu réactif. A cet égard, les bis-hydroperoxydes stéroïdes offrent donc un intérêt préparatif.

(*) Séance du 25 mars 1957.

(1) J. Warnant, R. Joly, J. Mathieu et L. Velluz, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 331.
(2) R. Criegee, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 77, 1944, p. 22.
(3) R. Criegee, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 77, 1944, p. 722.

([4]) H. Wieland et J. Maier, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 64, 1931, p. 1205.
([5]) N. L. Wendler, D. Taub et H. L. Slates, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3559.
([6]) R. P. Jacobsen, *J. Biol. Chem.*, 171, 1947, p. 61.
([7]) W. W. Westerfeld, *J. Biol. Chem.*, 143, 1942, p. 177.
([8]) A. Butenandt, A. Wolff et P. Karlson, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 74, 1941, p. 1308.

GÉOLOGIE. — *Remarques sur le gisement quaternaire sous-marin du Cap Creus.* Note de MM. **Paul Mars, Jean Mathely** et **Jean Paris**, présentée par M. Louis Fage.

En 1895, Pruvot et Robert ([1]) publiaient une étude sur un gisement sous-marin de coquilles quaternaires au large du Cap Creus et l'attribuaient au Sicilien.

Il nous a semblé intéressant de revenir sur ce gisement dans le but d'essayer de le délimiter. Au cours des étés 1955 et 1956 nous avons entrepris une série de sondages et de dragages à l'Est de l'île Masa de Oro, à bord du *Professeur Lacaze-Duthiers.*

Le cap Creus, qui avance d'une quinzaine de kilomètres en mer, marque l'extrémité Sud du golfe du Lion. Au large de la pointe, à moins de 3 milles, la profondeur passe rapidement à 200 m, marquant le début du flanc Sud de la fosse sous-marine connue sous le nom de Rech du Cap. Entre le Cap Creus et le Rech, le plateau continental, largement étalé au Nord, se réduit à une mince bande d'à peine 3 km de largeur et sa pente est relativement forte.

Les fonds de 80 m, près de la côte, révèlent des îlots de cailloutis avec galets de quartz déjà signalés par Pruvot et Robert. Par endroits la drague arrache des plaques de conglomérats, qui montrent des dragées de quartz noyées dans un ciment grossier. L'examen en lames minces révèle un ciment calcaire d'origine marine avec des débris de minéraux métamorphiques : andalousite, staurotide, grenat, hornblende. Des galets schisteux sont parfois présents dans les cailloutis.

A partir de l'isobathe — 100 m les dragues reviennent bourrées de coquilles variées avec prédominance de valves entières de Lamellibranches. Les sédiments associés, peu abondants, sont des cailloutis grossiers pétris de débris de coquilles. Ils sont surtout caractérisés par leur faible teneur en éléments fins. Ce phénomène, qui tranche nettement sur l'aspect des sédiments des régions voisines, peut s'expliquer par une intensité particulière des courants.

Le promontoire du Cap forme un obstacle sur lequel viennent buter les courants de direction Nord-Sud. Leur déflexion vers le large crée une zone de forte turbulence que nous avons maintes fois observée. Il est vraisemblable que ces conditions empêchent toute sédimentation fine.

Sur le flanc Sud du Rech à partir de l'isobathe — 200 m la drague ramène de la vase bleue contenant encore quelques coquilles avec de rares valves de *Cyprina islandica* L.

La majeure partie de la faune fossile se trouve donc répartie aux abords de l'isobathe — 130 m. La limite Nord du gisement sur cet isobathe se trouve au point de coordonnées : 3°20'30" longit. Est-42°20'10" lat. Nord; et sa limite Sud au point de coordonnées : 3°22'28" longit. Est-42°18'30" lat. Nord.

La faune du gisement du Cap Creus était jusqu'ici connue par les 22 espèces citées par Pruvot et Robert. Après les dragages que nous avons effectués, le nombre des espèces se trouve porté à 78 et atteindrait même 88 si l'on y ajoutait des espèces présentes dans des stations voisines, indépendantes du gisement lui-même, mais dont la faune, quoique bien moins riche, est du même type.

La multiplication des dragages a permis d'avoir une idée assez nette de l'abondance relative des espèces ainsi que de leur répartition bathymétrique dans les limites du gisement. Parmi celles nouvellement découvertes, plusieurs sont très caractéristiques (*Polynices pallida* Brod. et Sow., *Sipho fusiformis* Brod., *S. ebur* Mörch, *Buccinum undatum* L., *B. groenlandicum* Chem., *Spisula elliptica* Brown, *Macoma calcarea* Chem., *Saxicava pholladis* L.), car elles font partie de faunes exclusivement atlantiques de type froid. Du point de vue thermique, il importe de considérer que les espèces « froides » ne sont pas seulement des unités dans une liste : elles donnent, par leur abondance, un cachet tout particulier au fond même de la faune, qui apparaît, en définitive, beaucoup plus froide que celles de tous les autres gisements quaternaires méditerranéens jusqu'ici connus.

Malgré la présence de types arctiques, elle s'écarte cependant nettement de la faune de la région arctique, avec laquelle elle ne conserve qu'un faible pourcentage d'espèces communes (17 %). Ce rapport établi, il reste à comparer la faune fossile du Cap Creus à celles des autres provinces malacologiques, boréale, celtique, atlantique-lusitanienne, méditerranéenne.

Il convient alors de tenir compte non plus seulement des seuls pourcentages (respectivement 65, 73, 88 et 79 %), mais aussi des indices d'abondance qui font ressortir le rôle exceptionnellement important des espèces suivantes : *Modiolus modiolus* L., *Mytilus edulis* L., *Cyprina islandica* L., *Mya truncata* L., *Saxicava pholadis* L., *Chlamys septemradiata* Müller, *Buccinum undatum* L.). On arrive alors à conclure que c'est avec la faune de la province celtique que les affinités sont les plus grandes. Du point de vue bathymétrique, l'étude des faunes par stations, ainsi que la répartition de chaque espèce dans le gisement, démontre que la faune du Cap Creus a dû vivre sous une épaisseur d'eau inférieure de 75 à 85 m à l'actuelle. Elle correspondrait donc en principe à une période de régression en Médi-

terranée. Les assemblages d'espèces révèlent l'existence de biocénoses diverses, altérées par les dragages, et de faciès vaseux alors que la vase est aujourd'hui absente des mêmes stations.

On a été tenté, à première vue, de considérer la faune de ce gisement comme sicilienne caractéristique. Gignoux disait qu'aucun autre gisement ne présentait plus de ressemblance avec celui de Ficarazzi, sur la base des espèces alors connues, notamment *Chlamys septemradiata* Müller, *Astarte sulcata* Da Costa, *Tapes rhomboïdes* Pen., *Chlamys islandica* (Müller), *Modiolus modiolus* L., *Cyprina islandica* L., *Panopæa norvegica* Speng., *Mya truncata* L.

Du fait que nous ayions ajouté à cette énumération diverses espèces atlantiques et nordiques, nous devons aujourd'hui reconnaître qu'il existe de grandes différences entre les gisements de Palerme et du Cap Creus : au Cap Creus, les espèces nordiques immigrées sont extrêmement représentatives par leur abondance en individus, numériquement elles constituent 20 % de la faune. A Palerme, elles ne représentent que 4 % d'un ensemble beaucoup plus riche et varié, où elles ne sont très souvent que des repères épars.

Il est également très intéressant que nous ne trouvions au Cap Creus aucun individu d'espèce éteinte, alors qu'à Palerme persistent 3 à 4 % de types pliocènes qui disparaissent avec le Sicilien. Ce seul fait suffirait à laisser penser que le gisement du Cap Creus est d'âge plus récent, ce que, sur d'autres bases, J. Bourcart (²) paraît avoir déjà admis.

(¹) G. Pruvot et A. Robert, *Arch. Zool. exp. et gén.*, 3ᵉ série, 5, 1897, p. 498.
(²) *Vie et Milieu*, 6, fasc. 4, 1955, p. 435.

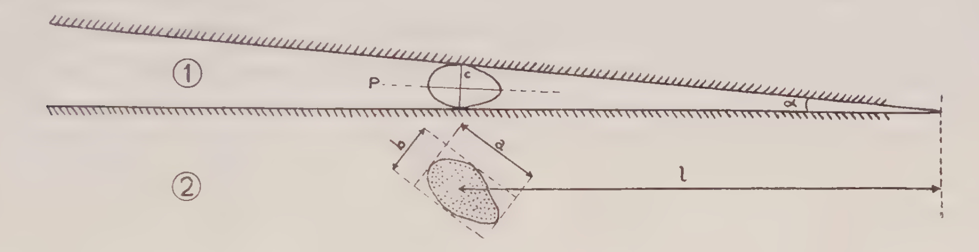
SÉDIMENTOLOGIE. — *Emploi d'un dièdre de verre en analyse granulométrique.* Note de MM. **Gabriel Lucas** et **André Rosfelder**, présentée par M. Charles Jacob.

L'emploi d'un dièdre facilite la mesure des trois diamètres orthogonaux des particules sableuses, permet l'analyse statistique rapide des dimensions minima et rend plus aisées les reconnaissances et mesures morphoscopiques et minéralogiques associées. Son utilisation complète l'analyse granulométrique par tamisage.

La méthode d'analyse granulométrique la plus courante est le tamisage qui traduit en série de fréquences le diamètre du cercle circonscrit à la section minimum des particules. En définissant suivant l'usage par a, b et c, respectivement les diamètres maximum, intermédiaire et minimum d'une particule suivant deux sections orthogonales; b qui correspond au cercle circonscrit à la section minimum est donc le caractère analysé. Bien que

ce diamètre intermédiaire b s'approche généralement du diamètre nominal et laisse admettre ainsi que le tamisage traduise le volume en série de fréquences, cette méthode ne suffit pas à fournir une connaissance exhaustive des dimensions des particules.

L'emploi d'un dièdre de verre, suggéré par l'un de nous (G. L.), permet de compléter les données de tamisage, en facilitant en outre les examens minéralogiques et morphoscopiques associés. Cet emploi est basé sur le fait qu'une particule quelconque glissant dans un dièdre se coincera le plus probablement suivant sa moindre épaisseur, c'est-à-dire son diamètre c. La répartition d'une population sableuse dans un dièdre s'établira ainsi préférentiellement suivant les diamètres c (*fig. ci-jointe*).



Des expériences nous ont montré que les grains en plaquette et en disque (rapport $b/c \Delta 2$) se disposent en quasi-totalité suivant leur diamètre c. Les grains en cylindre et en sphère se disposent suivant leur diamètre c, avec une légère dispersion d'écart de l'ordre de $(b-c)/10$ pour $b/c = 1{,}2$ et de $(b-c)/5$ pour $b/c = 1{,}1$. Cette dispersion s'atténue encore si le dièdre est soumis à une vibration. On doit en outre considérer que cette dispersion est également en relation avec la sphéricité du grain qui accroît la difficulté de différencier rigoureusement b et c et introduit une erreur dans leurs mesures directes. Nous pouvons donc conclure que la disposition des grains suivant leur diamètre minimum se fait avec une exactitude suffisante.

Le dièdre que nous avons employé est composé de deux glaces planes ordinaires du commerce de 120×105 mm et 4,5 mm d'épaisseur, tenues par deux montures à axe dont l'écartement est réglé par écrous et vérifié par un jeu de cales. La planéité des glaces et le montage, certainement perfectibles, ont néanmoins suffi à donner des mesures au 1/100e de millimètre de précision pour les sables de plage étudiés.

Mise en place du prélèvement. — La mise en place du prélèvement est effectuée par l'ouverture du dièdre entaillé en versoir. Pour éviter l'encombrement, il nous est apparu que le nombre de grains à utiliser doit répondre à la formule approximative : $N = S/50\, d^2$ (où S = surface du dièdre et d = diamètre du grain moyen), soit environ 200 grains pour un matériel

sableux courant ($d = 1$ mm). Une vibration du dièdre durant 30 s à 1 mn suffit à disperser les grains bloqués par d'autres. Cette vibration est obtenue en attouchant la monture du dièdre avec une pointe ou un battant vibrant sur courant alternatif.

Emploi pour la mesure absolue des trois diamètres. — Suivant sa conception initiale, le dièdre permet en premier lieu la mesure des trois diamètres orthogonaux des particules (*fig.* 2) : le premier (c) est donné par la distance de la particule à l'axe du dièdre ($c = l \operatorname{tg}\alpha$) ; les deux autres ($a$ et b) situés dans le plan P bissecteur du dièdre sont mesurés sous oculaire micrométrique. Plus pratiquement, on place le dièdre avec le prélèvement sur la platine d'un agrandisseur et les mesures sont directement effectuées sur l'image fixée sur le papier. Des graduations gravées sur la face externe du dièdre facilitent la lecture directe de c en fonction de l'écartement étalonné. Cette première application du dièdre permet de mesurer des diamètres orthogonaux entre eux sans avoir à recourir à l'inclusion des particules dans des réglettes à section carrée de matériau transparent suivant la technique de C. W. H. Hulbe [1].

Emploi en analyse statistique. — L'analyse statistique du prélèvement suivant son diamètre c est effectué par comptage sur document photographique. Nous avons opéré sur échantillon moyen d'une population sableuse et sur les fractions de tamisage de cette population, obtenant dans ce dernier cas la répartition du diamètre minimum pour chaque fraction, de diamètre intermédiaire moyen connu. On peut traduire complètement les données, après comptage dans chaque intervalle, en histogrammes ou courbes cumulatives qui nous ramènent aux problèmes habituels de la statistique granulométrique. Mais un simple comptage rapide suffit pour obtenir les données essentielles : diamètre c du grain maximum (origine), du grain 5 %, du grain 16 %, du grain 50 % (grain médian), du grain 84 %, du grain 95 % et du grain minimum (100 %) qui nous permettent d'aboutir au grain moyen, à l'indice de classement (*deviation measure*) et à l'indice d'asymétrie (*skewness*) en échelle de Phi et suivant le groupe de mesures homogènes dont la description a été donnée par D. L. Inman [2].

(Il faut noter toutefois que le tamisage donne des séries de fréquences en poids, tandis que le comptage sur dièdre en donnera en nombre d'individus. Le développement de cette question particulière sera repris dans une publication détaillée.)

Emploi en analyse morphoscopique. — Les mesures de sphéricité (ou aplatissement) nous ramènent aux mesures absolues des trois diamètres que nous avons déjà abordées. L'examen de l'aspect de surface (examen direct à la loupe binoculaire ou au microscope) et les mesures portant sur l'arrondi des grains (examen sur document photographique) sont plus aisément mises

en relation avec celles qui font intervenir les dimensions linéaires et restent constamment relatives au plan P portant a et b, plan de projection maximum de la particule.

Emploi en méthode d'immersion. — En incluant dans le dièdre une liqueur d'indice 1,54 (o-nitrotoluène, o-dichlorobenzène ou solution nitrobenzène + benzène) on obtient un nouveau document photographique qui, par comparaison avec le document normal, permet de reproduire les statistiques et mesures précédentes sur le quartz, les minéraux opaques et les minéraux fortement biréfringents alors nettement différenciés.

Le propos de cette Note était de présenter ce dièdre comme outil d'analyse granulométrique et d'en indiquer les possibilités d'emploi. L'étude théorique de la méthode et les résultats qu'elle permet d'obtenir en relation avec les méthodes en usage feront l'objet d'une prochaine publication plus étendue de l'un de nous (A. R.).

(1) *J. Sed. Petr.*, 25, 1955, p. 302-303.
(2) *Ibid.*, 22, [illegible], p. [illegible].

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *L'observation photoélectrique de l'activité aurorale aux basses latitudes.* Note (*) de M. **Daniel Barbier**, transmise par M. Jean Cabannes.

Des observations photométriques, faites à l'Observatoire de Haute-Provence, sur la raie 6 300 Å de l'oxygène montrent assez fréquemment des phénomènes auroraux.

Dans une publication antérieure (1) j'ai montré qu'il est possible de détecter photoélectriquement des aurores polaires invisibles à l'œil nu. Le filtre utilisé était un filtre de verre coloré de longueur d'onde efficace 3 600 Å.

Mon attention ayant été ainsi attirée sur l'observation des aurores faibles, j'ai fait construire un nouveau photomètre destiné en partie à cette étude, qui, comme les autres est en fonctionnement à l'Observatoire de Haute-Provence (latitude géomagnétique 45°,7). Il est équipé plus spécialement pour l'étude de la raie 6300 Å de l'oxygène, à la fois parce que cette raie est très caractéristique de l'aurore de basse latitude et parce que ses variations dans la luminescence nocturne obéissent à des lois simples (2) qui permettent de mettre bien en évidence des anomalies.

L'intensité de la luminescence nocturne est enregistrée tout autour de l'horizon à 75° de distance zénithale. Les seules grosses anomalies de distribution de cette intensité ont été observées dans la direction du Nord géographique (azimut du maximum de l'anomalie de 150 à 200°). Nous pensons que ces manifestations sont liées à l'activité aurorale. Celles que

nous avons pu observer depuis la mise en service du nouveau photomètre jusqu'à la fin de janvier sont rassemblées dans le tableau suivant.

Date.		I.	K_p.	Type.	Date.		I.	K_p.	Type.
10 mars	1956....	1 100	6_0	AR	27 novembre	1956....	3 600	5_+	AR
3 août	»	200	2_-	QR	2 janvier	1957....	6 700	6_-	AR
3 septembre	»	140	2_+	QR	21 «	»	140 000	9_-	AR
8 septembre	»	600	6_0	QR	22 »	»	420	4_0	QR
26 octobre	»	3 700	7_-	AR	28 »	»	4 000	2_+	AB
9 novembre	»	3 900	6_0	AR	29 »	»	560	6	QR

La date est celle du début de la nuit; l'intensité, exprimée en méga-quanta par seconde dans une colonne (inclinée) de 1 cm^2 de section de droite, est l'intensité maximum observée; K_p est la valeur maximum au cours de la nuit de l'indice magnétique planétaire de Bartels. La dernière colonne donne des indications sur la nature de l'aurore : Q et A signifient quiescente et active; R et B rouge et blanche.

Par aurore quiescente, nous entendons une aurore qui évolue lentement au cours de la nuit, l'enregistrement de l'intensité en fonction de l'azimut présente un contour arrondi.

Par aurore active, nous entendons une aurore qui, au cours de la nuit, pendant certaines périodes, subit des variations rapides d'intensité. Son contour est alors pointu et souvent accompagné de maxima secondaires.

Il semble que l'aurore quiescente soit le plus souvent une séquelle de l'aurore active. C'est ainsi que l'aurore Q du 3 septembre fait suite à l'activité magnétique élevée qui a été enregistrée dans la matinée du même jour ($K_p = 6_+$), que l'activité aurorale du 22 janvier fait suite à la grande aurore du 21 janvier.

Les aurores signalées comme rouges sont celles pour lesquelles la radiation 6300 est bien plus intense que toutes les autres radiations que nous avons pu examiner; c'est la seule visible dans les aurores R faibles. Une aurore, celle du 28 janvier (d'ailleurs vue à l'œil), pour laquelle il en était autrement, a été désignée comme blanche.

Lorsque l'activité magnétique atteint ou dépasse $K_p = 6$, une activité aurorale est toujours observée. Pour $K_p = 5$, il n'en est pas ainsi, par exemple le 6 avril 1956 ($K_p = 5_+$) et le 1[er] octobre 1956 ($K_p = 5_-$) les enregistrements sont normaux.

Il y a une certaine analogie d'apparence entre les faibles aurores quiescentes et le maximum du Nord de la raie rouge observé normalement dans la luminescence nocturne. Peut-être lorsque ce dernier est anormalement fort, le renforcement pourrait-il être attribué à une faible activité aurorale.

Les aurores actives du tableau sont, je pense, des aurores vraies correspondant en général à l'observation des sommets de rayons auroraux. L'aurore du 21 janvier a même formé un arc dont les deux intersections

avec le cercle de 75° de distance zénithale apparaissent sur les enregistrements.

Ce que nous appelons, ici, aurore quiescente n'est probablement pas une aurore vraie, au sens usuel du terme, c'est-à-dire un phénomène lumineux ayant une structure. Il semblerait plutôt qu'il s'agisse d'une couche lumineuse assez uniforme qui se constituerait à l'occasion d'une aurore et qui subsisterait parfois plus de 24 h.

(*) Séance du 11 mars 1957.

(1) *Ann. Astroph.*, **16**, 1953, p. 96.

(2) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1809.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Cytologie de l'embryogénèse chez* Lens culinaris *L.* Note (*) de M. **Pierre Rondet**, présentée par M. Roger Heim.

Au cours de l'embryogénèse, les cellules embryonnaires présentent des alternatives de dédifférenciation et de différenciation précédant le développement cotylédonaire et l'initiation du sommet végétatif.

Si l'embryogénèse végétale apparaît très étudiée du point de vue morphologique et histologique, l'évolution cytologique des cellules embryonnaires au cours de l'embryogénèse est pratiquement inconnue. Nous considérerons le développement des embryons de *Lens culinaris* L. depuis le zygote jusqu'au stade du développement complet de l'axe hypocotylaire.

Aussitôt après la fécondation, le zygote (*fig.* 1) est caractérisé par un chondriome punctiforme dont les chondriosomes, en partie autour du noyau, sont parfois couplés. Certains d'entre eux présentent une forme vésiculeuse et de très petits amyloplastes sont mis en évidence par la méthode de Guilliermond. L'appareil vacuolaire comprend, en général, deux grandes vacuoles qui renferment parfois des précipités. Les divisions cellulaires successives donnent naissance à un embryon allongé, puis sphérique. Au cours de ces premiers stades, le chondriome n'offre pas de variations importantes. Très rapidement, l'embryon sphérique atteint un diamètre de 70 μ, mais aucune évolution cytologique ne permet encore de déceler une différenciation d'organes.

Par contre, lorsque l'embryon atteint un diamètre minimum de 100 μ, on constate une différence cytologique très marquée au pôle végétatif. A ce niveau (*fig.* 2) se distingue un petit massif de cellules caractérisées par leur cytoplasme dense à vacuoles très réduites, leur volumineux noyau et leur chondriome punctiforme. Hors de cette région, le chondriome présente des chondriocontes et de nombreux chondriosomes vésiculeux. L'appareil vacuolaire est plus développé.

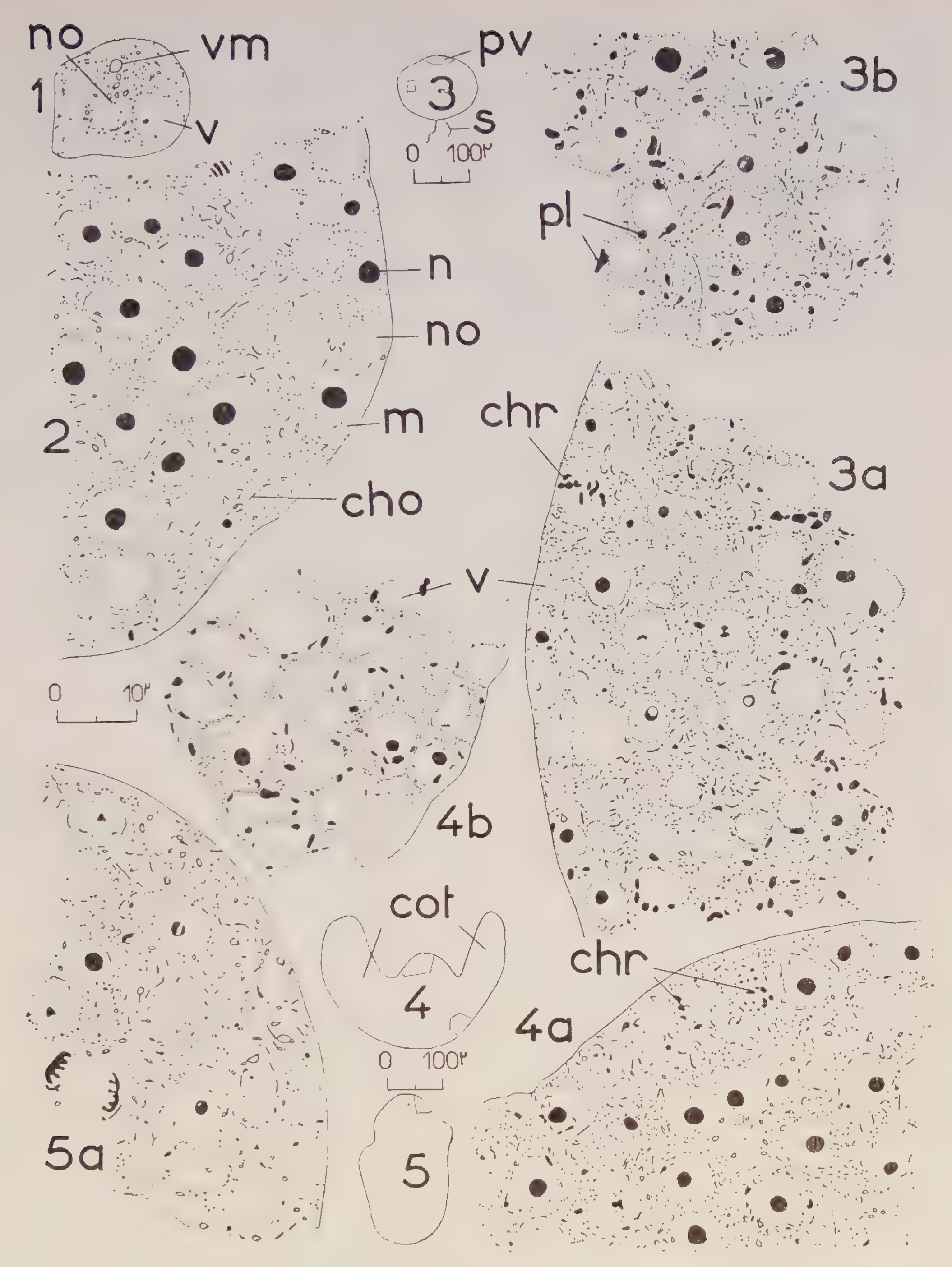
Cette évolution cytologique s'accentue aux stades suivants dans lesquels l'embryon tend à devenir hémisphérique avant l'initiation cotylédonaire. Dans des embryons dont le grand diamètre mesure 150 μ et le plus petit 120 μ (*fig.* 3) se différencient des plastes très gros et très abondants (*fig.* 3 *b*), dont nous déterminerons ultérieurement la nature exacte par voie cytochimique. Les cellules embryonnaires possèdent alors des vacuoles très développées et un chondriome pauvre en mitochondries. Ces plastes très caractéristiques envahissent tout le corps embryonnaire et remontent presque jusqu'à l'extrémité apicale du pôle végétatif (*fig.* 3 *a*).

Au cours de l'initiation et du développement cotylédonaires, une dédifférenciation se produit au niveau de la partie apicale du pôle végétatif (*fig.* 4 *a*). Les plastes volumineux ont disparu, tandis que le cytoplasme devient plus dense et que le rapport nucléoplasmique s'est élevé. Le chondriome est constitué, soit par des chondriosomes punctiformes ou allongés, soit par des mitochondries vésiculeuses. Dès ce stade le sommet végétatif de l'embryon est formé, tandis que l'axe hypocotylaire devient plus apparent. Les énormes plastes régressent progressivement des autres régions embryonnaires. Dans un stade ultérieur (*fig.* 5), dans lequel l'axe hypocotylaire atteint son développement maximum avant l'apparition de la racine, les cellules embryonnaires possèdent un chondriome peu fourni en mitochondries, mais riche en chondriosomes vésiculeux ou allongés. Les vacuoles, petites au niveau du point végétatif, deviennent plus grandes dans l'axe hypocotylaire. Les cellules cotylédonaires très différenciées, possèdent de larges vacuoles ainsi que de gros amyloplastes.

Le comportement des nucléoles est très particulier. La substance nucléolaire diminue pendant toute l'embryogénèse. Le diamètre des nucléoles se maintient relativement au début, puis décroît brusquement lorsque l'embryon atteint 160 μ dans sa plus grande dimension (phase de différenciation générale). Au lieu de 4,2 à 3,4 μ, le diamètre se tient entre 3,4 et 2,5 μ et descend à 1,7 μ à l'apex végétatif où cet état reste stable pendant quelque temps. Cette régression s'accentue encore lors de l'initiation des cotylédons où les nucléoles mesurent de 1,7 à 3,4 μ (embryon de 170 μ).

Un peu plus tard, on note une légère recrudescence de substance nucléolaire dans les cotylédons en formation, mais les nucléoles continuent à diminuer, comme par épuisement dans l'axe hypocotylaire, malgré le reste d'activité apparente de cette région.

L'embryogénèse de *Lens culinaris* L. se caractérise donc au début par une différenciation générale très accusée de la masse embryonnaire, suivie d'une dédifférenciation précédant le développement des cotylédons et la prolifération du matériel cellulaire qui formera plus tard le méristème apical. Le territoire apical qui s'étend alors ne montrera un début d'organisation qu'après cette phase de prolifération et de dédifférenciation,



Embryon de *Lens culinaris* L.
Coupes longitudinales axiales (Regaud; hématoxyline; 2 μ).

Fig. 1. — Embryon unicellulaire.

Fig. 2. — Région du pôle végétatif d'un embryon sphérique de 97 μ.

Fig. 3. — Embryon hémisphérique de 124/154 μ; 3*a* : zone apicale embryonnaire; 3*b* : zone plus interne.

Fig. 4. — Embryon avec les deux cotylédons et l'axe hypocotylaire en voie de développement; 4*a* : zone dédifférenciée; 4*b* : zone différenciée.

Fig. 5. — Embryon à axe hypocotylaire bien développé (175 μ); 5*a* : partie apicale.

m : mitochondries; *cho* : chondriocontes; *vm* : vésicules mitochondriales; *v* : vacuole; *no* : noyau; *n* : nucléole; *chr* : chromosome; *pl* : plaste; *pv* : pôle végétatif; *s* : suspenseur; *cot* : cotylédon.

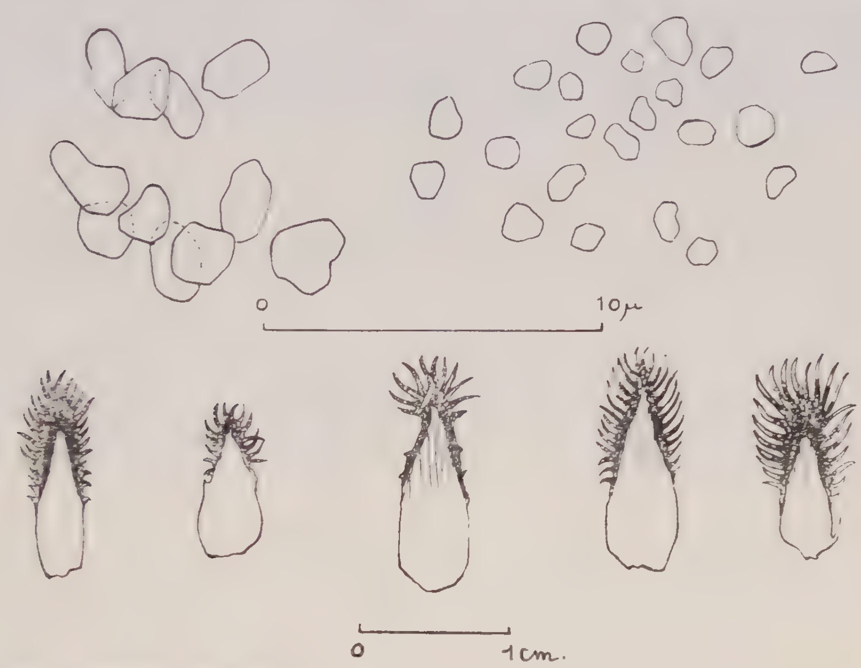
lorsque des feuilles épicotylées commenceront à s'édifier à partir de ce matériel.

(*) Séance du 25 mars 1957.

CARYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Quelques remarques sur les relations cytogénétiques entre les* Centaurea montana *L. et* Triumfetti *All.* Note (*) de M. **Marcel Guinochet**, présentée par M. Roger Heim.

Au cours de recherches sur le genre *Centaurea* il m'a été donné, à ce jour, d'effectuer les observations caryologiques suivantes parmi les espèces vivaces (*Perennes* Boiss.) de la Sect. *Cyanus* Cass. : *C. montana* L. (Hautes-Alpes, au Lautaret), $2n = 44$; *C. Triumfetti* All. var. *stricta* Hayek (Alpes-Maritimes, à Vignols), $2n = 22$ [1], var. *adscendens* Hayek = *C. lugdunensis* Gaud. (Rhône, à Couzon-au-Mont-d'Or), $2n = 22$, var. *seuseana* Gugler (Alpes-Maritimes, à Thorenc), $2n = 44$. D'autre part, des essais de croisements entre ces plantes ont permis d'obtenir les hybrides F_1 *C. Triumfetti* var. *adscendens* × *C. montana* et *C. montana* × *C. Triumfetti* var. *seuseana*. Comme prévu, le premier est bien à $2n = 33$; il offre des caractères nettement intermédiaires entre les deux parents, en ce qui concerne l'appareil végétatif, notamment la forme et le rapport longueur largeur des feuilles; par contre les écailles involucrales se rapprochent du type *adscendens*. Quant à l'hybride *C. montana* × *C. Triumfetti* var. *seuseana*, il est, bien entendu, à $2n=44$ et il montre, lui aussi, des caractères intermédiaires entre les parents pour la forme, le rapport longueur largeur ainsi que pour la densité de l'indument des feuilles; dans ce cas également, et peut-être même plus encore que dans le précédent, les écailles involucrales sont assez nettement du type *seuseana*, notamment par leurs cils bien différenciés, d'un blanc argenté brillant, plus longs que la largeur de la bande marginale brune. Mais le fait vraiment remarquable est que, lors de la méiose, l'hybride *C. Triumfetti* var. *adscendens* × *C. montana* forme 11 trivalents et l'hybride *C. montana* × *C. Triumfetti* var. *seuseana* 22 bivalents, dont il n'est malheureusement pas possible, pour le moment, de préciser s'ils sont auto- ou allosyndétiques. Bien que la descendance de ces hybrides n'ait pu être suivie, les résultats précédents établissent déjà nettement la forte parenté chromosomique de ces formes qui sont certainement très incomplètement isolées sexuellement. On comprend, dès lors, les hésitations des monographes du genre *Centaurea* à propos du traitement taxinomique à appliquer aux *C. montana* et *C. Triumfetti*, et, notamment, celles de J. Briquet, qui fut certainement l'un des meilleurs connaisseurs de ces deux espèces : après les avoir

réunies en une espèce collective (2), il les a, par la suite, catégoriquement séparées (3), ce qui peut se justifier du point de vue de la morphologie externe mais probablement pas du point de vue cytogénétique.



En *haut*, les 11 trivalents (à gauche) et les 22 bivalents (à droite) formés lors de la métaphase I chez les hybrides *C. Triumfetti* var. *adscendens* × *C. montana* et *C. montana* × *C. Triumfetti* var. *seuseana*. *En bas*, et de gauche à droite, écailles moyennes du péricline de *C. Triumfetti* var. *adscendens*, de *C. Triumfetti* var. *adscendens* × *C. montana*, de *C. montana*, de *C. montana* × *C. Triumfetti* var. *seuseana* et de *C. Triumfetti* var. *seuseana*.

Il est, d'autre part, intéressant d'observer que les *C. Triumfetti* var. *stricta* et var. *adscendens*, à $2n = 22$, sont les deux formes qui ont les aires de distribution géographique les plus réduites et situées dans la zone de contact entre celles du *C. montana* (4) montagnarde médio-européenne, et *C. Triumfetti* var. *seuseana* subméditerranéo-montagnarde, atteignant, au Sud, l'Atlas marocain. Les *C. Triumfetti* var. *stricta* et var. *adscendens* pourraient donc peut-être représenter les souches — ou, du moins, leurs descendants plus ou moins directs — des formes du groupe *C. montana* — *C. Triumfetti* dont le berceau d'origine serait alors vraisemblablement à situer dans la zone des massifs alpins et de ceux qui leur succèdent à l'Est en Asie occidentale. Cette situation est à rapprocher de celle du *C. Jacea* L. *sens. str.* (5).

(*) Séance du 25 mars 1957.

(1) V. Poddubnaja-Arnoldi, *Beih. Bot. Centr.*, 48, 1931, p. 141-237, a indiqué $n = 20$ pour le *C. Fischeri* Willd. qui est une race caucasienne du *C. Triumfetti* All. *sens. lat.*

(2) J. Briquet, *Monographie des Centaurées des Alpes-Maritimes*, Bâle, Genève et Lyon, 1902, 186 pages.

(3) E. Burnat, J. Briquet et F. Cavillier, *Flore des Alpes-Maritimes*, 7, Genève, 1931, p. 141-142.

(4) Cette espèce comporte d'ailleurs peut-être des formes à $2n = 22$ comme le suggérerait le nombre $n = 12$ indiqué pour cette espèce par R. Fritsch, *Diss. Univ. Berlin*, 1935, cité par G. Tischler, *Tab. Biol.*, 16, 1938, p. 191.

(5) M. Guinochet, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1783.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Éricacées. Développement de l'embryon chez le* Rhododendron ferrugineum *L.* Note (*) de Mme **Marie Veillet-Bartoszewska**, présentée par M. René Souèges.

Dans la famille des Éricacées, le type embryonomique n'a été déterminé, jusqu'ici, que chez une espèce où l'embryon est très peu différencié, le *Pyrola rotundifolia*. Les lois du développement sont, ici, établies avec précision chez le *Rhododendron ferrugineum*. Comme le *Pyrola*, cette espèce appartient à la deuxième période de la classification embryogénique et se rattache à l'archétype du *Samolus Valerandi*.

Nous possédons fort peu de renseignements sur l'embryogénie des Éricacées. Le mode de développement de l'embryon n'a, jusqu'ici, été suivi, de façon complète et précise, que chez une Pyrolée, le *Pyrola rotundifolia* L. (1); or, dans cette espèce, l'embryon de la graine mûre n'est pas très développé : la partie cotylée est réduite à quelques gros blastomères indifférenciés, la région hypocotylée montre un dermatogène plus ou moins net, mais ne permet de distinguer de façon précise ni périblème ni plérome et la coiffe ne se développe pas. Il nous a paru intéressant d'étudier le mode de construction de l'embryon chez une Éricacée où toutes les parties du corps embryonnaire sont bien reconnaissables, le *Rhododendron ferrugineum* L. (2).

La cellule apicale, *ca*, du proembryon bicellulaire (*fig.* 1) se divise transversalement en deux cellules, *cc* et *cd* (*fig.* 2); puis *cb* donne également deux cellules superposées, et ces quatre éléments forment une tétrade *première* linéaire en C_2 (*fig.* 3). Les cellules issues de *cb* ne donnent naissance qu'à un très petit nombre d'éléments superposés qui formeront la partie inférieure du long suspenseur filamenteux; elles n'interviennent en aucune façon dans la construction de l'embryon proprement dit.

La cellule *cd* se divise en deux éléments superposés, *m* et *ci*, tandis que la cellule *cc* donne deux éléments juxtaposés : il se forme ainsi, à partir de la cellule apicale, *ca*, une tétrade *seconde* en A_2 (*fig.* 4). La cellule inférieure de cette tétrade, *ci*, donne deux cellules superposées, *n* et *n'* (*fig.* 5 et 6) dont la première, *n*, formera le primordium de la coiffe; l'inférieure, *n'*, donnera naissance à la plus grande partie du suspenseur (*fig.* 14 à 18). Mais la cellule *n* se divise aussi parfois en deux éléments superposés, n_1 et n_2 (*fig.* 14), dont l'inférieur contribue peut-être à l'édification du suspenseur.

Les deux cellules juxtaposées de l'étage supérieur, *cc*, de la tétrade forment quatre quadrants, *q*, situés dans un même plan horizontal (*fig.* 7 et 8), puis deux étages d'octants,

l et *l′* (*fig.* 9, 10 et 11). Les octants supérieurs, *l*, donnent naissance à la région cotylée *sensu lato* : ils prennent d'abord des cloisons périclines qui isolent très tôt le dermatogène (*fig.* 12, 13 et 14); plus tard s'individualisent la partie cotylée *sensu stricto* (*pco*) et l'épicotyle (*pct*) (*fig.* 28 et 29). Les octants inférieurs, *l′*, forment la plus grande partie de la région hypocotylée : des cloisons verticales isolent d'abord le dermatogène (*fig.* 12, 13

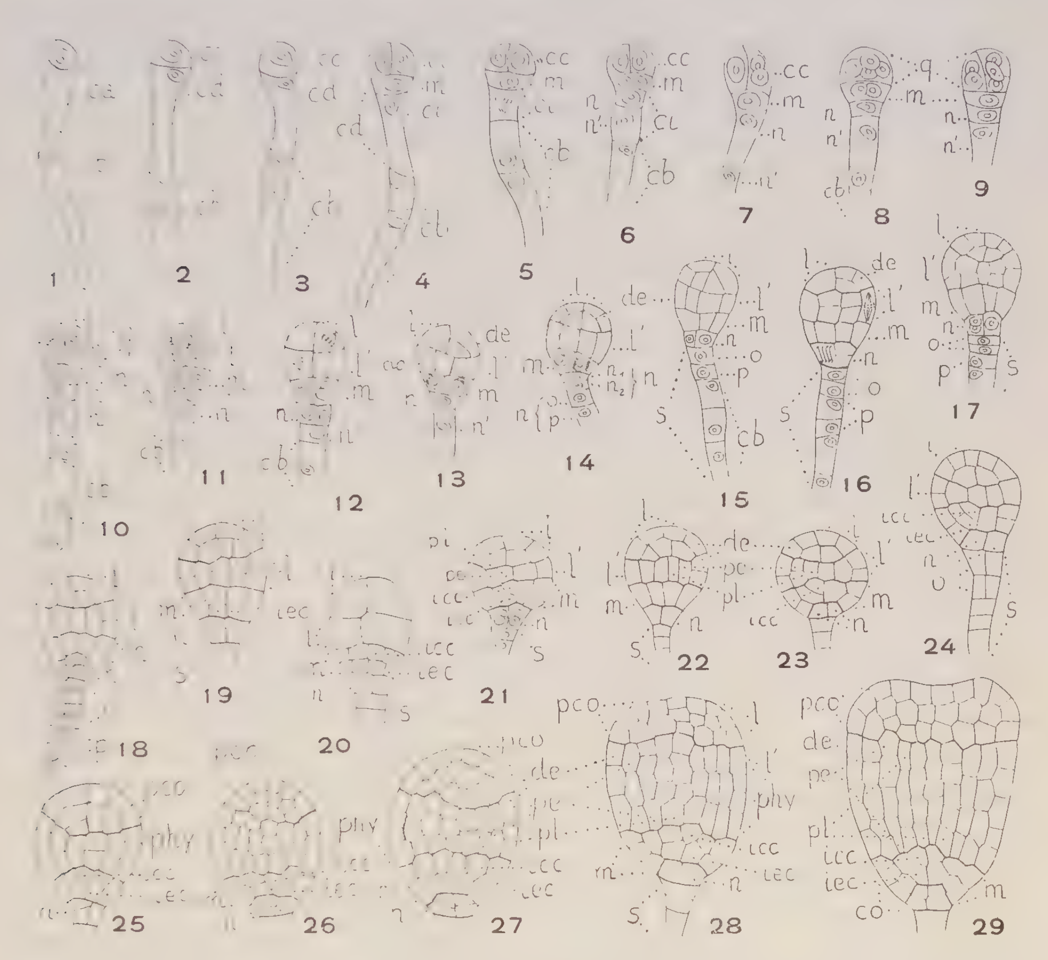


Fig. 1 à 27. — *Rhododendron ferrugineum* L. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca*, cellule apicale et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *cc*, cellule-fille supérieure de *ca*; *cd*, cellule-fille inférieure de *ca*; *q*, quadrants; *l*, octants supérieurs ou partie cotylée; *l′*, octants inférieurs ou partie supérieure de l'hypocotyle; *m*, cellule fille supérieure de *cd* ou partie inférieure de l'hypocotyle; *ci*, cellule-fille inférieure de *cd*; *n*, cellule-fille supérieure de *ci* formant la portion médiane de la coiffe, *co*; *n′*, cellule-fille inférieure de *ci*; *o* et *p*, cellules filles de *n′* qui forment la plus grande partie du suspenseur, mais dont le nombre des descendants n'a pas pu être fixé avec certitude; *pco*, partie cotylée; *phy*, partie hypocotylée; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *icc* et *iec*, initiales de la stèle et de l'écorce au sommet radiculaire; *s*, suspenseur. G. = 370.

et 14); le périblème et le plérome se différencient souvent de façon très précoce, lorsque *l′* n'a encore qu'une hauteur de cellules (*fig.* 21 et 22); mais on assiste parfois aussi à la division préalable de *l′* en deux couches de cellules superposées (*fig.* 16).

La cellule intermédiaire, *m*, de la tétrade *seconde* se divise plus ou moins tôt en deux, puis quatre éléments juxtaposés (*fig.* 11 et 12); des cloisons périclines délimitent ensuite

(*fig.* 14, 15 et 16), vers l'extérieur, le dermatogène, vers l'intérieur, quatre éléments circumaxiaux qui donneront naissance aux initiales de la stèle (*icc*) et de l'écorce (*iec*) de la racine par l'un ou l'autre des deux processus suivants : 1° dans certains cas, une cloison transversale (*fig.* 19) isole une cellule inférieure, *iec*, et une cellule supérieure ; celle-ci se divise ensuite verticalement pour donner, vers l'axe, les initiales du plérome de la racine (*icc*) et, vers l'extérieur, les éléments inférieurs du périblème (*fig.* 20) ; 2° dans d'autres cas, qui semblent les plus fréquents, les initiales du plérome, *icc*, sont isolées d'emblée par une cloison en verre de montre (*fig.* 21, 23, 24 et 25), comme il est de règle chez le *Samolus Valerandi* L. (³). Les éléments périphériques de l'étage *m* contribuent à la formation des parties latérales de la coiffe.

Ce mode de développement est tout à fait voisin de celui du *Samolus Valerandi* ; on remarque cependant une certaine variabilité dans l'origine de la coiffe et dans le mode de formation des initiales du périblème et du plérome de la racine. On constate aussi l'indépendance de l'ordre des segmentations dans les différents étages : la première cloison dans l'élément *m*, par exemple, peut apparaître avant les quadrants (*fig.* 6), ou bien seulement lorsque se forment les octants (*fig.* 9 et 10) ; mais les destinées de chacun de ces étages restent les mêmes et sont bien déterminées.

Le *Rhododendron ferrugineum* se range dans la deuxième période de la classification embryogénique, puisque la cellule basale du proembryon bicellulaire n'intervient nullement dans la construction de l'embryon proprement dit. Il présente une tétrade *première* en C_2 et une tétrade *seconde* en A_2 ; il appartient au mégarchétype III d'après les destinées de la cellule inférieure, *cd*, de la tétrade *seconde* : $cd = 1/2\, phy + iec + icc + co + s$ (en partie). De même que le *Pyrola rotundifolia*, cette espèce se rattache donc à l'archétype du *Samolus Valerandi*. C'est là un indice de parenté entre les Éricacées et les Primulacées, cette dernière famille étant représentée, jusqu'ici, au point de vue embryogénique, par le *Samolus* et aussi par l'*Anagallis pumila* Swartz qui, d'après M. V. S. Raju (⁴), suit le même mode de développement. De nouvelles recherches sont nécessaires pour mieux apprécier la valeur de cette parenté ; elles pourront maintenant s'appuyer sur le type du *Rhododendron ferrugineum*, que les données des quatre grandes lois embryogéniques ont permis de bien définir.

(*) Séance du 25 mars 1957.

(¹) R. Souèges, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 635.

(²) Nos échantillons ont été récoltés pendant un séjour, effectué grâce à une bourse du T. C. F., au Laboratoire alpin du Lautaret de la Faculté des Sciences de Grenoble.

(³) R. Souèges, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 145.

(⁴) *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 36, n° 1, Sect. B, 1952, p. 40.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Alcaloïdes des Voacanga : structure de la voacorine.* Note de MM. **Maurice-Marie Janot, François Percheron, Marcel Chaigneau** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Marcel Delépine.

La voacorine répond mieux à la formule brute $C_{45}H_{54}O_7N_4$ (sans exclure $C_{46}H_{56}O_7N_4$). Elle comporte un $N-CH_3$ et 3 OCH_3 dont deux esters méthyliques. L'enchaînement $CH_3OOC-C-C-N(CH_3)-C-C-C-C-COOCH_3$ est démontré. L'obtention de méthyl-3 éthyl-5 pyridine par fusion potassique indique la filiation entre la voacorine et la voacamine d'une part et les alcaloïdes de l'iboga d'autre part.

Deux d'entre nous ont précédemment décrit un nouvel alcaloïde dénommé *voacorine* (1), extrait des écorces de tronc et de tiges du *Voacanga africana* Stapf. Nous avons aussi retrouvé cet alcaloïde dans les écorces de jeunes tiges du *Voacanga bracteata* Stapf, dans lesquelles il existe en quantités importantes. Les écorces pulvérisées sont épuisées par lixiviation avec de l'alcool à 70°; les colatures sont concentrées sous vide pour chasser l'alcool et le résidu aqueux traité par agitation avec de l'acétate d'éthyle; cette phase organique (solution I) contient la voacangine et la majeure partie de la voacamine et de la vobtusine. La phase aqueuse est alcalinisée à pH 9 par du carbonate neutre de sodium et épuisée par de l'acétate d'éthyle; la nouvelle phase organique (solution II) contient la voacorine. Celle-ci est extraite par de l'eau acétique, puis séparée par nouvelle alcalinisation et extraction à l'acétate d'éthyle. La voacorine est purifiée par chromatographie sur alumine, l'élution étant faite par de l'éther : elle cristallise facilement dans le méthanol, l'éther et l'acétone. On obtient des aiguilles blanches F 273° (capillaire scellé sous vide, avec décomposition), $[\alpha]_D - 42°$ ($CHCl_3$). Rdt 4,6 g par kilogramme d'écorces.

Les précédents résultats analytiques avaient conduit à proposer la formule $C_{41}H_{50}O_6N_4$. De nouvelles analyses nous font prendre aujourd'hui en considération la formule $C_{45}H_{54}O_7N_4$ (calculé %, C 70,83; H 7,13; N 7,34; sans exclure la possibilité de $C_{46}H_{56}O_7N_4$; calculé %, C 71,10; H 7,22; N 7,22; trouvé %, C 70,86, 71,09, 71,30, 70,8; H 7,36, 7,27, 7,25, 7,3; N 7,46) 3 OCH_3 (calculé %, 12,18; trouvé %, 12,30) et *un seul* $N-CH_3$ (calculé %, 1,97; trouvé %, 1,86). Le chiffre en $N-CH_3$ indiqué précédemment était trop élevé. Le titrage potentiométrique correspond à un poids moléculaire égal à 770 (calculé 762,9; trouvé pour un équivalent 385).

La voacorine doit être considérée comme une molécule doublée possédant 2 atomes d'azote basiques; ces 2 atomes d'azote ont une basicité voisine (pK 6,39, dans le méthylcellosolve). Le spectre ultraviolet est pratiquement superposable à celui de la voacamine (*fig.* 1). Ce spectre ultraviolet correspond à un chromophore du type des dérivés des méthoxy-5 indoles (voacangine et ibogaïne). Le spectre infrarouge (*fig.* 2) est aussi très voisin de celui de la voacamine, mais s'en distingue essentiellement par la présence d'une seule

bande C=O dans la région de 6 μ, alors que le spectre infrarouge de la voacamine (pris en suspension dans le nujol) présente deux fortes bandes dans cette région.

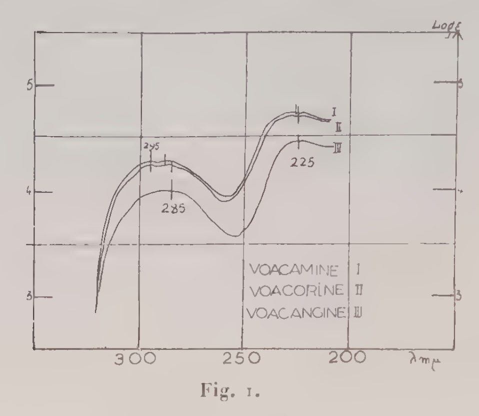


Fig. 1.

La pyrolyse sous vide, selon la technique P. Lebeau, a été conduite comme celle de la voacamine. Cette opération a permis d'isoler en quantité stœchiométrique de la triméthylamine (caractérisée sous forme de picrate F 224°; calculée %, C 37,5; H 4,2; N 19,4; trouvé %, 37,6; H 4,2; N 19,3) et de

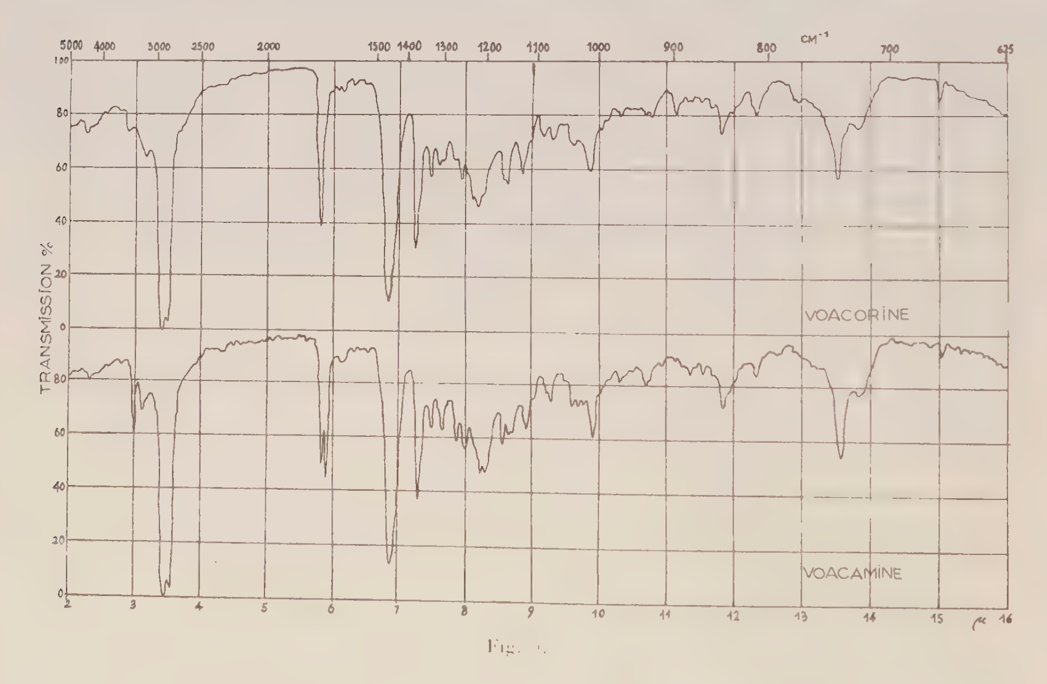


Fig. 2.

l'anhydride carbonique. Comme dans le cas de la voacamine ([2]) cette réaction se fait par une double bétaïnisation du groupe basique NCH_3 et est caractéristique de l'enchaînement

$$CH_3OOC-C-C-N(CH_3)-C-C-C-C-COOCH_3.$$

La présence de deux groupes esters méthyliques est démontrée par saponification conduisant à un sel dipotassique de formule brute $C_{43}H_{48}O_7N_4K_2$ (calculé %, K 9,7; OCH_3 3,8; trouvé %, K 9,6; OCH_3 4,2). Enfin la fusion potassique de la voacorine permet d'isoler de la méthyl-3 éthyl-5 pyridine (caractérisée sous forme de picrate F 193°).

Ces résultats permettent d'identifier la nature des deux atomes d'azote basiques de la voacorine, l'un étant un NCH_3, l'autre, lui aussi tertiaire, faisant partie d'un cycle pipéridique : la même pyridine peut être obtenue par fusion potassique du résidu de pyrolyse de la voacorine (donc après départ du groupe NCH_3). Les formules « doublées » de la voacorine et de la voacamine s'accordent mieux avec un nombre d'atomes de carbone égal à 45; on peut en effet supposer que ces alcaloïdes dérivent biogénétiquement de la condensation de deux bases en C_{22} (du type de la voacangine : carbométhoxy-ibogaïne) avec union par l'intermédiaire de l'« élément » à un carbone (aldéhyde formique) équivalent du glycocolle.

(1) R. Goutarel et M.-M. Janot, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2981.
(2) R. Goutarel, F. Percheron et M.-M. Janot, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1670.

PHYSIOLOGIE. — *Présence indispensable des surrénales pour la gestation chez des rattes carencées en protéines.* Note de Mme **Paule Aschkenasy-Lelu** et M. **Alexandre Aschkenasy** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Alors que la surrénalectomie avec administration de sel n'empêche pas la gestation en régime équilibré, elle est suivie de nombreux décès dès avant le terme et d'avortements chez presque toutes les rattes survivantes si le régime est pauvre en protéines, bien que tous les animaux carencés reçoivent de la progestérone. Des injections de cortisone préviennent tout décès et permettent le parachèvement de la gestation.

La possibilité d'obtenir des gestations normales chez des animaux privés de surrénales recevant du sel (2), (3) a conduit à minimiser le rôle éventuel de ces glandes dans la gestation.

L'un de nous (4) a constaté que toute réduction importante de protéines alimentaires augmente le besoin du Rat en glucocorticoïdes qui facilitent apparemment la dégradation compensatrice de protéines tissulaires. Aussi nous sommes-nous demandé si la gestation de par l'accroissement du besoin azoté qu'elle comporte, n'exigerait pas chez des rattes carencées en protéines une intervention des glucocorticoïdes, alors que l'apport de ces hormones ne serait pas indispensable en régime équilibré.

Technique expérimentale. — On compare la performance reproductrice de six groupes de rattes (*voir* tableau) : deux groupes, tous deux surrénalectomisés sont maintenus à un régime synthétique équilibré (5), l'un de ces groupes recevant des injections de 1 mg/jour de cortisone; quatre

groupes sont soumis à un régime à 2 % de caséine ([5]) : un groupe de rattes intactes et trois groupes surrénalectomisés dont deux reçoivent soit 1, soit 2 mg/jour de cortisone.

En outre tous les animaux carencés sont injectés avec 4 mg/jour de progestérone qui sert à compenser l'absence de gonadotrophines chez ces animaux ([6]).

La surrénalectomie est réalisée avant la gestation, les intervalles moyens étant semblables pour tous les groupes. On institue les régimes synthétiques dès la découverte de spermatozoïdes après mise au mâle.

Toutes les injections sont faites à partir du premier jour de la gestation présumée. L'aliment est donné *ad libitum*, les rattes opérées recevant une boisson salée à 1 %.

Tous les animaux sont sacrifiés le 23e jour; on compte et pèse les fœtus et l'on recherche les points d'implantation.

Évolution de la gestation chez des rattes surrénalectomisées en régimes équilibré ou carencé en protéines. Comparaison avec des rattes intactes. Effets de la cortisone.

				Nombre de rattes				
N° du groupe.	Régime (% de caséine).	Rattes intactes (T) ou surrénalectomisées. (S).	Nombre de rattes par groupe.	décédées pendant la gestation.	avec fœtus vivants.	avec fœtus morts.	sans ovo-implantations.	Nombre de fœtus vivants par ratte.
I......	18	S	7	0	7 (100 %)	0	0	4,6 (1– 7)
II......	18	S + cortis. (1 mg)	7	0	7 (100 %)	0	0	5,6 (3– 8)
III.....	2	T	20	0	16 (80 %)	2	2	7,7 (4–12)
IV.....	2	S	19	11	2 (10,5%)	10	7	2
V......	2	S + cortis. (1 mg)	11	0	9 (81,8%)	2	0	6,4 (2– 9)
VI.....	2	S + cortis. (2 mg)	7	0	4 (57 %)	1	2	7,5 (5–10)

Résultats. — 1. *Régime équilibré.* — Toutes les rattes surrénalectomisées mettent bas des nouveau-nés vivants de poids normal.

Le rendement n'est pas amélioré par la cortisone.

2. *Régime carencé.* — 1° *Rattes intactes.* — Sous la protection de la progestérone 80 % des rattes terminent leur gestation avec fœtus vivants le jour du sacrifice. Cependant chez toutes, sauf une, la mise-bas spontanée se révèle impossible.

2° *Rattes surrénalectomisées.* — A cause de leur extrême sensibilité aux régimes hypoprotidiques ([4]) seules 8 rattes sur 19 restent en vie le 23e jour et deux d'entre elles seulement ont des fœtus vivants (deux pour chacune).

3° *Les injections de cortisone* faites aux rattes opérées, non seulement empêchent tout décès mais permettent également l'achèvement de la

gestation chez la plupart des rattes carencées, notamment à la dose de 1 mg/jour (82 % de succès).

Discussion et conclusions. — Alors que la gestation n'est nullement empêchée par la surrénalectomie lorsque le régime est bien pourvu à la fois en sel et en protéines, les surrénales sont indispensables en régime hypoprotidique, même si l'on administre une boisson salée. Les avortements des femelles surrénalectomisées ne s'expliquent pas seulement par la grande mortalité de ces femelles du fait de la carence protéique, puique la gestation se trouve interrompue également chez la plupart des rattes opérées restées en vie au 23e jour.

Des résultats expérimentaux publiés ailleurs (7) montreront en outre que l'effet nocif de la surrénalectomie n'est pas dû seulement à la réduction de l'appétit provoquée par cette opération car la gestation se poursuit jusqu'au terme, même chez la majorité des femelles intactes carencées qui ont été condamnées à la ration quantitative des rattes surrénalectomisées. Il semble donc plutôt que les surrénales interviennent dans le transfert vers le fœtus de protéines et d'acides aminés à partir des tissus maternels. Ce transfert qui est d'autant plus nécessaire que l'apport alimentaire est plus faible, exigerait l'action synergique de la progestérone et des glucocorticoïdes.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Ginette Bouard.

(2) T. Mc Keown et W. R. Spurrel, *J. Physiol.* (Londres), 98, 1940, p. 255.

(3) M. E. Davis et E. J. Plotz, *Endocrinology*, 54, 1954, p. 384.

(4) A. Aschkenasy, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1000; *Ann. d'Endocrinologie*, 16, 1955, p. 199.

(5) Pour la composition des régimes, *cf.* (4).

(6) H. M. Evans et M. M. Nelson, *Feder. Proc.*, 14, 1955, p. 432.

(7) A. Aschkenasy et P. Aschkenasy-Lelu, *C. R. Soc. Biol.* (sous presse).

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Hypomorphoses et altérations du développement embryonnaire, consécutives aux chocs thermiques appliqués à l'œuf fécondé du Triton* Pleurodeles waltlii *Michah.* Note de M. **Jean-Claude Beetschen**, présentée par M. Robert Courrier.

Le refroidissement brutal des œufs immédiatement après la fécondation provoque une mortalité d'autant plus importante et plus précoce que le traitement est appliqué plus longtemps. Ce choc hypothermique produit une végétalisation marquée du germe, puis l'apparition d'une notable proportion d'hypomorphes parmi les survivants.

Il a été démontré (1), (2), (3), que si l'on soumet un œuf d'Urodèle à un choc thermique dans les 10 mn qui suivent la fécondation, on provoque

dans un fort pourcentage de cas des altérations de l'amphimixie, conduisant à de l'hétéroploïdie. Le traitement consiste à maintenir l'œuf à + 1°, + 3° C pendant 6 à 24 h lorsqu'il s'agit d'un choc hypothermique, et à + 36°, + 37° C pendant 10 à 15 mn pour les chocs hyperthermiques. Ces traitements entraînent toujours une forte mortalité.

Si les conditions qui réalisent la triploïdie chez les survivants sont maintenant bien analysées ([4]), un certain nombre d'actions liées aux effets traumatisants cellulaires des chocs thermiques sont moins connues. Trois groupes de phénomènes sont à considérer : tout d'abord les anomalies caryologiques complexes (mosaïques, aneuploïdie) observées en même temps que la triploïdie; en second lieu, les modifications létales ou sublétales imposées au système germinal et qui s'expriment au cours de la morphogenèse embryonnaire; enfin les relations de causalité entre ces deux manifestations : dans quelle mesure les caractères des germes létaux, sublétaux ou hypomorphiques sont-ils liés à l'hétéroploïdie de ces germes ?

Nous avons abordé l'étude du problème ainsi posé sur l'œuf de *Pleurodeles waltlii*. Cette espèce présente le très grand avantage de pondre spontanément au laboratoire de nombreux œufs parfaitement normaux. Ainsi se trouve levée l'hypothèque que pose l'examen d'œufs fécondés artificiellement, où l'on observe souvent une polyspermie exceptionnelle ([6]), ou d'œufs obtenus à la suite d'une ovulation provoquée par injection d'extraits hypophysaires. Dans ce cas, on risque d'obtenir des œufs hypo- ou hypermatures. Notre premier but a été de déterminer, après application d'un choc thermique sur l'œuf fécondé, le degré de létalité aux diverses phases de l'ontogenèse, les modalités des aberrations de celle-ci, enfin les caractères hypomorphiques des germes parvenant à l'éclosion et capables de survivre plus ou moins longtemps. Nos résultats concernent 425 œufs, appartenant à 6 pontes de 5 femelles différentes, choqués par hypothermie dans les 10 mn suivant la fécondation, pendant 10, 15 ou 20 h. Nous n'avons pris en considération que des pontes pour lesquelles les lots témoins, alternant dans le temps avec les lots choqués, présentaient au moins 90 % de développements normaux. Le tableau ci-après résume l'ensemble des résultats obtenus.

C'est spécialement pendant la segmentation que la mortalité augmente considérablement avec la durée du choc : elle passe de 17,1 % du total des œufs traités pendant 10 h (14 œufs sur 82) à 59 % (117 œufs sur 199) pour un choc de 20 h. De la gastrulation à l'éclosion, la mortalité passe seulement de 14,6 % (12 germes sur 82) pour un choc de 10 h à 22 % pour un choc de 20 h (44 germes sur 199).

Cependant, pour un choc d'une même durée, la sensibilité au froid est différente, non seulement pour les divers œufs d'un même lot, mais encore pour chacune des pontes traitées.

					Lots	
Durée du choc hypothermique...	10 h.	15 h.	20 h.	choqués (totaux).	témoins (totaux).
Nombre total d'œufs mis en expérience (*) (100 %)		82	144	199	425	496
Germes morts aux divers stades du développement :						
Segmentation — Début St. 2 à env 100 bl.	Nombre...	13	32	78	123	10
	(%)......	15,9	22,2	39	29	2
Segmentation — Blastula moy. et avancée	Nombre...	1	23	39	63	0
	(%)......	1,2	16	20	14,8	0
Gastrula	Nombre...	6	21	30	57	3
	(%)......	7,3	14,6	15	13,4	0,6
Neurula et début du bourgeon caudal	Nombre...	6	17	14	37	3
	(%)......	7,3	11,8	7	8,7	0,6
Fin du bourgeon caudal	Nombre...	0	1	0	1	9
	(%)......	0	0,7	0	0,25	1,8
Mortalité totale au cours du developpement embryonnaire :						
Nombre		26	94	161	281	25
(%)		31,7	65,3	81	66,15	5
Larves vivantes à l'éclosion.						
Anormales (**)	Nombre	9	14	18	41	0
	(%)	11	9,7	9	9,65	0
Normales (**)	Nombre	47 (***)	36	20	103	471
	(%)	57,3	25	10	24,2	95

(*) Dans chaque colonne verticale, les pourcentages sont toujours calculés par rapport au nombre total d'œufs mis en expérience.

(**) La distinction est faite ici uniquement d'après la morphologie céphalique.

(***) Parmi lesquelles existe une forte proportion de diploïdes.

Nous avons précisé les observations faites chez *Triturus alpestris* (3) sur les anomalies de la segmentation. Leur proportion est très forte. Toutefois, si elles sont la règle chez tous les germes morts avant ou pendant la morulation, elles ne sont pas incompatibles dans certains cas avec un développement ultérieur normal. Inversement, des larves à morphogenèse anormale naissent souvent d'œufs à segmentation en apparence normale. La mortalité aux stades blastulas « moyenne et avancée » est absolument caractéristique. Il n'en était pas de même dans les expériences faites sur *T. alpestris* (3) à partir d'œufs fécondés artificiellement. D'autre part, il existe des blastulas à structure en mosaïque très nette : des plages ou des traînées de petits blastomères y sont juxtaposées à des territoires insegmentés ou formés de blastomères plus gros. Ces blastulas n'évoluent généralement pas et se cytolysent après blocage du développement.

La moitié des gastrulas létales présentent déjà, lors du blocage,

un bouchon vitellin plus ou moins gros. Cette végétalisation marque très fortement les germes morts au stade neurula.

Les principales anomalies observées au cours du développement ultérieur, en particulier chez les 41 larves hypomorphes ayant atteint le stade de l'éclosion, sont les suivantes :

Tête.....	Monorhinie. Microphtalmie; anophtalmie. Microcéphalie; anencéphalie. *Duplicitas anterior*. Atrophie de la mâchoire inférieure. Anomalies des balanciers. Hypodéveloppement des branchies. Anomalies du squelette viscéral
Tronc....	Réduction ou, au contraire, hypertrophie et duplication du cœur. Malformation des membres. Raccourcissement et torsions du tronc dans son ensemble. Œdème; hématomes
Queue ...	Raccourcissement, torsions, atrophie. *Spina bifida*

Ces diverses anomalies peuvent se présenter isolément ou, le plus souvent, diversement groupées. Dans les cas les plus simples, la réduction des différents organes semble être réalisée selon un gradient antéro-postérieur.

En conclusion, un choc hypothermique appliqué à l'œuf fécondé de Pleurodèle a provoqué au cours de la vie embryonnaire une mortalité d'autant plus élevée que ce choc a été plus prolongé; elle a atteint en moyenne les deux tiers des œufs traités. Presque tous les germes, létaux ou non, ont été nettement végétalisés. On a observé à l'éclosion que près de 30 % des survivants présentaient divers types d'hypomorphoses : les relations entre celles-ci et l'hétéroploïdie seront étudiées d'autre part.

(1) G. Fankhauser et R. B. Griffiths, *Proc. Nat. Acad. Sc. Washington*, 25, 1939, p. 233.

(2) G. Fankhauser et R. C. Watson, *Proc. Nat. Acad. Sc. Washington*, 28, 1942, p. 436.

(3) M. Fischberg, *Genetica*, 24, 1947, p. 213.

(4) G. Fankhauser et D. Godwin, *Proc. Nat. Acad. Sc. Washington*, 34, 1948, p. 544.

PROTISTOLOGIE. — *L'infraciliature de quelques Ciliés* Haptophryidæ. *Comparaison avec celle de certains Thigmotriches*. Note de M. **Pierre de Puytorac**, présentée par M. Louis Fage.

Le cinétome des Ciliés astomes *Sieboldellina* présente une remarquable similitude avec celui de certains Thigmotriches *Conchophthiriidæ*. Leur infraciliature est exactement du type de celle d'un *Conchophthirius discophorus* Mer. dont la bouche aurait disparu.

Au cours de ces dernières années, certains Infusoires dits « Astomes » ont été reconnus comme des Apostomes typiques (Fauré-Frémiet et

Mugard, 1949; de Puytorac, 1953) ou de véritables Tétrahyméniens (Kozloff, 1954), tandis que les deux principaux phylums, *Anoplophryidæ* et *Hoplitophryidæ*, ont été rattachés aux Thigmotriches primitifs ou plus généralement aux Hyménostomes (de Puytorac, 1954, 1955). Seul le groupe *Sieboldellina-Haptophrya* gardait encore une origine très énigmatique, peu d'observations ayant été réalisées sur ces formes, sans aucune étude précise du cinétome. Nous avons pu combler cette lacune en observant deux espèces de *Sieboldellina*, *S. planarium* (Siebold) et *S. stankoviĉi* (1) sp. nov., parasitant respectivement les Turbellariés : *Planaria torva* (Sch.) et *Fonticola ochridana* Stank., dans les marais et les sources du lac d'Ochrid (Yougoslavie).

Le corps de ces Ciliés, en forme de « corne d'abondance » plus ou moins allongée et quelque peu aplatie, muni sur l'une de ses faces d'une large et profonde dépression antérieure, fonctionnant comme ventouse, est entièrement recouvert de cinéties très serrées, en grand nombre (155 à 180 chez *S. stankoviĉi*, 145 à 165 chez *S. planarium*), longitudinalement orientées, constituant un cinétome très uniforme (*fig.* 1, 2). Le seul examen du tomite ne permet pas de préciser même les limites complètes des deux principales faces de la cellule, qualifiées jusque-là, à tort, de dorsale et ventrale, et que nous considérons comme latérales droite et gauche, pour les raisons qui vont être indiquées. Le nombre et la disposition respectifs de leurs stries ne peuvent être exactement reconnus que par étude du tomonte aux différents stades de division où sont mis en jeu d'importants mouvements morphogénétiques de l'infraciliature, que nous détaillerons ailleurs. Les cinéties de la face latérale gauche sont plus nombreuses [80-95 chez *S. stankoviĉi* (*fig.* 1), 80-90 chez *S. planarium*] que celles de la face droite [75-85 chez *S. stankoviĉi*, 65-75 chez *S. planarium* (*fig.* 2)] dont les extrémités antérieures sont coudées vers la face gauche sur laquelle est ainsi reportée la ligne de suture des stries.

Les cinétosomes se multipliant activement au bord de la ventouse, les cinétobases y sont étroitement juxtaposées. Elles s'écartent progressivement vers la concavité la plus marquée de la dépression, où elles deviennent très grosses, toujours géminées (à deux cinétosomes) et elles paraissent alors orientées selon des lignes transversales ondulées (*fig.* 1). Cette impression, que donne aussi l'examen des grains ciliaires sur tout le reste du corps (*fig.* 2), tient à ce que l'écartement des cinétobases de chaque strie est alors plus grand que la distance propre entre les différentes stries elles-mêmes. Ce dispositif (abondance des cinéties avec raréfaction des grains ciliaires au cours de leur trajet) dont le résultat est la réalisation de plusieurs modes de juxtaposition des cils, paraît une caractéristique des *Sieboldellina*, qui rend déroutante l'étude de leur topographie ciliaire, d'autant plus confuse et déconcertante, au premier abord (*fig.* 3), qu'un

argyrome, à mailles étroites rectangulaires, recouvrant toute la cellule, longe parfois les cinétobases à la façon d'un cinétodesme. Il peut y avoir



Fig. 1. — *Sieboldellina stankovići*, vue par la face latérale gauche, après imprégnation argentique. (G × 370).

Fig. 2. — *Sieboldellina planarium*, vue par la face latérale droite, après imprégnation argentique, montrant, en outre le cinétome, le canal contractile et le macronucleus. (G × 230).

Fig. 3. — Ventouse de *S. stankovići* après imprégnation. A gauche de la figure, aspect général : cinétome et argyrome. A droite, cinétome seul, montrant le système sécant. (G × 650).

rupture des cinéties latérales gauches à la limite de la ventouse (*fig.* 1), puis, interruption de quelques-unes d'entre elles. Une nette dissymétrie, tirant son origine, comme il sera montré ultérieurement, du processus particulier de la division, existe dans le raccord antérieur des stries des deux faces latérales, le passage de l'une à l'autre se faisant insensiblement d'un côté de la cellule, alors que du côté opposé, les cinéties s'affrontent en un système sécant très marqué chez *S. stankoviĉi* (*fig.* 3), toujours présent.

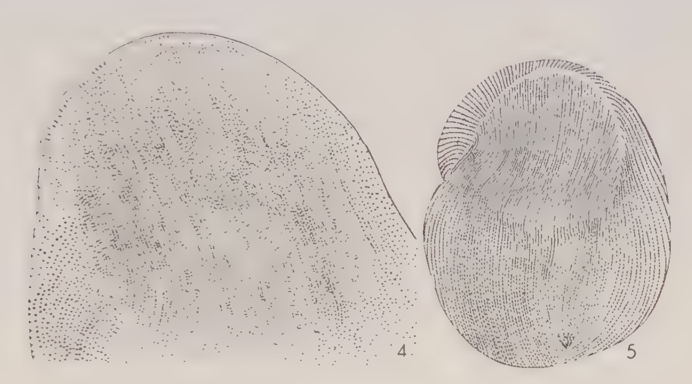


Fig. 4. — Aspect de la ventouse de *S. planarium*, après imprégnation (G × 430).
Fig. 5. — Vue de la face latérale gauche de *Conchophthirius discophorus* d'après une figure empruntée à Raabe, 1934. (G × 400).

Les caractères du cinétome des *Sieboldellina* apparaissent ainsi comme ceux de certains Thigmotriches *Stomatina*. L'aplatissement du corps selon deux faces principales, la présence d'une ventouse sur l'une d'elles, la densité et la topographie des cinéties, la dissymétrie dans leur raccord sur les deux côtés de la cellule, le mode de scission, sont, avec l'écologie, autant de caractères communs aux *Sieboldellina* et à *Conchophthirius discophorus* (Mermod) parasite de Lamellibranche (*fig.* 5). Ce serait donc au niveau de l'origine des Thigmotriches que se situerait aussi celle du phylum *Sieboldellina*, hypothèse concordant parfaitement avec les autres faits connus. Il y aurait, chez les Hyménostomes, une importante souche évolutive d'où seraient issus plusieurs phylums (*Stomatina*, *Hysterocinetidæ*, *Anoplophryidæ*, *Hoplitophryidæ*, *Sieboldellina*, etc.) ayant colonisé des milieux voisins (Lamellibranches, Oligochètes, Polychètes, Turbellariés, Hirudinés) et dont la tendance générale aurait été vers le parasitisme et l'astomie.

(1) Dédiée au Professeur S. Stankoviĉ.

GÉNÉTIQUE. — *Sensibilité métamérique à certaines actions géniques chez des Crustacés.* Note de M. **Charles Bocquet**, présentée par M. Louis Fage.

Chez des Crustacés Copépodes et Isopodes, certains métamères présentent, dans la totalité de leur étendue, une sensibilité particulière à des influences géniques s'avérant inefficaces ou moins efficaces sur les segments adjacents. La notion de facteurs « métamériques » suggère une interprétation de certaines déformations de Crustacés parasites.

L'étude génétique du polychromatisme de quelques Copépodes et Isopodes conduit à un fait assez remarquable : chez ces Crustacés, l'action de certains gènes s'exerce spécifiquement au niveau d'un petit nombre de métamères thoraciques; ces métamères apparaissent ainsi, dans les cas les plus frappants, comme des territoires seuls sensibles, et dans la totalité de leur étendue, à des influences géniques demeurant inefficaces au niveau des autres segments, même immédiatement voisins, des phénotypes considérés. L'hétérogénéité métamérique ainsi révélée est totalement indépendante de l'hétéronomie classique des Arthropodes.

Les gènes *idoea* et *avellana* du Copépode Harpacticoïde *Tisbe reticulata* C. Bocquet [1], un gène de l'Harpacticoïde *Harpacticus flexus* Brady et Robertson [1], les gènes *bifasciatum*, *pseudo-bifasciatum*, *unifasciatum*, *trifasciatum* de l'Isopode Asellote *Jæra marina* (Fabr.) [2] peuvent être cités comme exemples de facteurs « métamériques ». Bien d'autres espèces polychromatiques, notamment chez les Copépodes, comportent des phénotypes évoquant cette même notion d'une sensibilité différentielle de quelques métamères à des actions géniques dont la réalité, tout en ne reposant actuellement que sur une généralisation de nos connaissances présentes, me semble peu douteuse; le cas le plus net est sans doute celui de l'Harpacticoïde *Scutellidium longicauda* (Philippi), dont on connaît, entre autres variétés de couleur, une forme incolore, une forme uniformément teintée de rose violacé très pâle et un phénotype montrant une alternance de bandes transversales incolores et rose violacé, dont certaines correspondent strictement à des métamères [variété *rubra* de A. Brian [3]].

Une expérience mettant en jeu des gènes à manifestation phénotypique tardive, conduite sur *Jæra marina syei*, permet d'apprécier de la façon la plus claire le hiatus de sensibilité qui se manifeste à la limite précise séparant un métamère sensible d'un métamère adjacent. Un croisement a été effectué entre une femelle *sepia-bifasciatum* (phénotype de structure *bifasciatum*, de couleur sépia), homozygote pour les gènes *S* et *B*, et un mâle *aurantiacum-uniforme* (phénotype de structure *uniforme*, de couleur

orange), homozygote pour le gène A, le caractère *uniforme* étant déterminé par la constitution birécessive *bb*. La souche maternelle réalisait un phénotype *bifasciatum* pur : bandes sépia à bords bien tranchés, surtout du côté postérieur pour la bande antérieure (à la limite des premier et second segments thoraciques libres) et du côté antérieur pour la bande postérieure (à la limite des cinquième et sixième segments thoraciques libres). Le mâle possédait à l'état homozygote un modificateur dominant, à action sex-limited, de *bifasciatum*, qui en présence de *bifasciatum*, provoquait chez les femelles seules un léger élargissement des bandes colorées, par empiètement de la pigmentation sur des métamères restant incolores dans le phénotype *bifasciatum* strict, la bande antérieure gagnait ainsi sur la région antérieure du second métamère thoracique libre, la bande postérieure sur la région postérieure du cinquième métamère thoracique libre; cette pigmentation additionnelle n'apparaissait d'ailleurs que secondairement, après la période juvénile où les femelles présentaient un phénotype *bifasciatum* pur, au cours de la vie post-marsupiale de ces femelles. Rappelons enfin que le gène A domine S, mais que sa manifestation phénotypique est très tardive. Tous les mâles nés du croisement considéré étaient évidemment des *bifasciatum* stricts; d'abord de couleur sépia, ils ont, au cours de leur croissance, viré à l'orange. Toutes les femelles de cette F_1, elles aussi *bifasciatum*, mais avec pigmentation additionnelle, sont restées assez longtemps de couleur sépia; mais leur virage à l'orange s'est d'abord effectué dans toute l'étendue des bandes typiques des *bifasciatum*, alors que les chromatophores des segments thoraciques II et V restaient sépia.

On voit donc que la réaction chimique dont résulte la transformation du pigment sépia en pigment orange peut se produire dans les territoires préférentiels d'accumulation de pigment des *bifasciatum* et se trouver, au même moment, irréalisable dans les segments adjacents, accessoirement pigmentés. Cet état bicolore, tout à fait exceptionnel pour les *Jæra marina*, ne fut d'ailleurs que temporaire : assez longtemps après l'établissement de la maturité sexuelle, les portions de métamères présentant une pigmentation additionnelle ont, à leur tour, viré à l'orange.

Le mode d'action des gènes métamériques, les processus qui entraînent la segmentation d'un tissu anatomiquement homogène en effecteurs métamériques dotés chacun d'une sensibilité propre à certaines influences géniques demeurent, pour le moment, inconnus. Mais l'existence incontestable de facteurs à action métamérique suggère une interprétation assez séduisante de problèmes que pose la curieuse morphologie de nombreux Crustacés parasites. Que l'on imagine un gène agissant, non plus sur la pigmentation de tel ou tel métamère, mais sur d'autres caractères des cellules épidermiques d'un segment thoracique, sur la sécrétion et la structure de la carapace de ce segment, et l'on comprend, par exemple,

la forme partiellement monstrueuse du Copépode *Nicothoe astaci* Audouin et Milne-Edwards, dont je reprendrai l'analyse dans une prochaine publication.

(¹) *Arch. Zool. Exp. Gén.*, **87**, 1951, p. 335-416.
(²) C. Bocquet, *Arch. Zool. Exp. Gén.*, **90**, 1953, p. 187-450.
(³) *St. Lab. Mar. di Quarto dei Mille presso Genova*, 1921, p. 1-112.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Caen, Calvados.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Études sur certaines substances métaboliques libérées dans le milieu de culture par le* Nostoc muscorum *Ag.* Note (*) de Mlle **Hedwig Jakob**, présentée par M. Roger Heim.

Les filtrats de *Nostoc muscorum* contiennent une partie extractible par les solvants organiques non miscibles à l'eau, biologiquement active sur divers microorganismes (Algues, Bactéries, Levure). Cette action peut être inhibitrice ou létale.

Dans une Note précédente (¹), nous avons signalé l'action antibiotique des filtrats de culture d'une souche bactériologiquement pure du *Nostoc muscorum* isolée du sol. Depuis, ces recherches ont été poursuivies.

1. Ce sont les filtrats de cultures âgées de cinq à six semaines, obtenues dans des Erlenmeyer d'un litre, contenant 350 ml d'un milieu synthétique (Chu n° 10) maintenues à 25° dans une chambre éclairée artificiellement pendant 16 h sur 24, qui nous ont servi pour nos expériences. L'examen microscopique des filaments de *Nostoc* montre qu'à ce stade du développement, il y a présence d'un très grand nombre d'hétérocystes intercalaires. Ce développement pourrait être en rapport avec la libération de substances actives dans le milieu de culture, nos observations nous ayant montré que lorsqu'on se place dans des conditions de culture telles que la formation d'hétérocystes n'a pas lieu, il ne se produit jamais de filtrats actifs.

Les filtrats se présentent sous forme d'un liquide jaune brunâtre, plus ou moins visqueux, de pH alcalin, présentant une fluorescence jaune verte en lumière ultraviolette.

Dans nos expériences tous les filtrats ont été utilisés après concentration sous pression réduite à 40° au 1/20e de leur volume initial.

2. L'action inhibitrice ou létale de ces filtrats sur différentes Algues avait déjà été signalée dans notre précédente Note. Depuis, nous avons mis au point une méthode de dosage utilisant cette action sur les cellules du *Cosmarium Lundellii*.

On introduit sous différentes concentrations le filtrat des cellules du *Cosmarium* provenant d'une culture jeune en voie de multiplication. On reprend un petit nombre de cellules du *Cosmarium*, respectivement

après 8, 24 et 48 h de contact avec le filtrat à étalonner, et on les transfère sur une boîte de Petri contenant du milieu de culture gélosé. On expose les boîtes à la lumière pendant 5 jours, on observe alors les cellules qui ont conservé la faculté de se diviser, et l'on établit le nombre de divisions de chaque cellule par rapport au nombre de divisions des cellules-témoins. On peut ainsi comparer l'activité des divers filtrats entre eux, en se basant, d'une part sur la durée de contact minimum nécessaire pour empêcher toute multiplication ultérieure après transfert sur milieu neuf, et, d'autre part, sur la dilution limite possible pour obtenir ce même effet.

Des essais, concernant leur action sur les Bactéries, nous ont montré que ces filtrats inhibent la croissance de tels microorganismes à Gram positif, en particulier du *Staphylococcus aureus*.

Ces filtrats exercent également une action totalement inhibitrice sur la multiplication d'une levure de boulangerie, le *Saccharomyces cerevisiæ*, lorsque la concentration est forte. Lorsque celle-ci est plus faible, ils exercent une action mutagène en faisant apparaître une forte proportion de levures à « petites colonies », présentant des déficiences enzymatiques du système respiratoire.

3. Des essais de purification et d'identification chimique des (ou de la) substances actives sont en cours. La partie active est dialysable. Elle peut être extraite du filtrat par les solvants organiques non miscibles à l'eau (éther, éther de pétrole, chloroforme). Elle présente une forte coloration jaune. La partie non soluble dans ces solvants apparaît dépourvue d'activité biologique. La partie active est constituée par une partie huileuse et des aiguilles cristallines obtenues après chromatographie à partir d'une solution benzénique.

(*) Séance du 25 mars 1957.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2018.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La choline au cours du cycle végétatif du Soja.* Note de M. **Fabien Cohen-Boulakia**, transmise par M. Maurice Lemoigne.

L'étude du métabolisme des différentes formes de la choline dans le cycle végétatif du Soja entreprise par Klein et Linser [1] en 1933 a été reprise par Ducet [2] en 1946. Cet auteur, dans son important travail, a donné les variations des taux de choline totale, de choline hydrosoluble totale (choline libre + glycérophosphorylcholine) et de choline lipidique, ce dernier calculé par différence entre les précédents.

Dans une précédente Note [3], nous avons montré les améliorations que l'on pouvait apporter aux techniques afin d'obtenir directement un

bilan correct. Nous avons ainsi repris l'étude des différentes formes de la choline dans le Soja, essayant de mettre en évidence les phénomènes de synthèse et de dégradation de ces substances et de montrer sous quelle forme la choline y participait pendant la germination, la croissance et la maturation du végétal. A ces chiffres, nous ajoutons ceux du phosphore et de l'azote de l'extrait lipidique.

Nous donnons nos principaux résultats dans le tableau suivant; ils sont exprimés en milligrammes ion-cholinium pour 10 plantes. La glycérophosphorylcholine n'apparaît qu'à l'état de traces, par conséquent les chiffres de choline hydrosoluble totale et de choline libre se confondent.

1. *Germination.* — La germination des graines, poursuivie pendant huit jours, a été effectuée sur sable humide, à la lumière du jour et à la température du laboratoire. Nous distinguons une période de gonflement où le grain s'imbibe d'eau jusqu'à doubler de poids, puis la période de germination proprement dite.

La choline totale augmente très rapidement pendant la phase de gonflement : 2,80 mg à 4,98 mg. Cette augmentation se fait par apparition à la fois de choline hydrosoluble et de choline lipidique.

Pendant la sortie du germe et son développement, le taux de choline totale décroît de 4,98 mg à 2,22 mg; la choline libre disparaît en grande partie : elle semble utilisée par la plante par catabolisme et peut-être pour une part dans la synthèse des lécithines.

Les taux de phosphore et d'azote des lipides totaux varient dans le même sens que la choline lipidique, ce qui complète la démonstration de l'augmentation puis de la diminution du taux des phosphatides.

	Choline				
Temps.	totale.	hydrosoluble totale.	des lipides.	P des lip. totaux.	N des lip. totaux.
0 h	2,58	1,30	1,07	0,72	0,85
24 h	4,98	3,15	1,80	2,77	1,38
3 jours	4,10	1,43	2,56	3,07	3,26
8 jours	2,22	0,60	1,38	1,26	1,89
Stades.					
3 A	1,34	0,53	0,72	1,69	1,23
4 A	4,15	0,52	3,38	3,11	4,85
8 A	21,6	5,85	13,5	17,0	17,0
Gousses 0,5-2 cm	35,1	18,5	17,6	15,3	21,1
Gousses 5-6 cm. Grains = 6 mm	53,0	17,0	37,8	—	—

2. *Végétation.* — Cette période va de l'apparition des feuilles cotylédonaires à la floraison. Nous l'avons divisée en stades suivant la classification morphologique adoptée par Ducet [2].

Les semis faits en pleine terre ont été prélevés avec les précautions permettant d'éviter les risques d'autolyse enzymatique signalés par cet auteur.

Au début, le taux de choline totale décroît encore. Il atteint son minimum au stade 3 A, correspondant à l'apparition des nodosités et des premières feuilles. La plante jusqu'à ce stade inclus n'a pas de régime autonome : elle vit sur ses réserves. A partir du moment où la plante tire du milieu les éléments nécessaires à son auto-nutrition, la synthèse de choline totale s'effectue très rapidement. Le taux passe de 1,34 à 21,6 mg à la floraison. Cette augmentation se fait principalement sous forme de choline lipidique.

La choline libre a un taux remarquablement constant pendant une assez longue période : de la fin de la germination à la floraison ; elle augmente ensuite. Avec un certain décalage, le phosphore et l'azote augmentent régulièrement comme la choline lipidique.

3. *Apparition et maturation des grains.* — Nos prélèvements correspondent à l'apparition des gousses, puis des grains.

Le taux de choline totale augmente considérablement dès la formation des gousses. La choline libre augmente rapidement mais se stabilise autour de 18 mg, si bien que l'augmentation de la choline totale se traduit par l'accumulation de choline lipidique.

4. *Conclusions.* — Nous remarquons au début de la germination une augmentation très importante du taux de choline pour 10 plantes, avec synthèse des phosphatides.

Pendant la végétation la plante synthétise de la choline sous forme libre et sous forme lipidique. La glycérophosphorylcholine n'apparaît guère qu'à l'état de traces.

(1) *Biochem. Z.*, 260, 1933, p. 215-225.
(2) *Thèse Doctorat Sc. Nat.*, Paris.
(3) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1561.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Carence en manganèse induite par excès de phosphore sur pêcher en solution nutritive.* Note (*) de MM. **Jacques Delmas**, **Jean Bats** et **Pierre Rémy**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'étude de la nutrition phosphatée du Pêcher en serre sur support inerte avec l'emploi de solutions nutritives nous a permis d'observer la carence en manganèse induite par des doses élevées de phosphore et d'en préciser les caractères.

Les arbres ayant reçu une alimentation complète et comprenant soit 20 parties par million, soit 50 p. p. m. de phosphore, la solution étant

renouvelée tous les deux mois, ont présenté des symptômes de carence extrêmement nets, que nous avons caractérisés.

Symptômes visuels. — Chlorose internervaire sur les feuilles de la partie moyenne des rameaux, apparaissant au début d'août et s'intensifiant par la suite.

Caractérisation de la carence. — Un badigeonnage de la moitié du limbe des feuilles carencées avec une solution de SO_4Mn à 1 % a entraîné un reverdissement très net de la moitié badigeonnée au bout de 8 à 10 jours.

Il pouvait s'agir par conséquent d'une carence en manganèse, comme le laissait supposer l'aspect de la chlorose.

Confirmation analytique. — Le tableau ci-dessous montre que le taux de manganèse dans les feuilles carencées à différents niveaux est de 2 à 3 fois inférieur au taux observé dans les feuilles des arbres ne présentant pas de symptômes visuels de carence, lesquels avaient reçu des doses de phosphore de 1 et 5 p. p. m. dans les mêmes conditions de renouvellement.

Feuilles prélevées sur les deux rameaux du bas.	Aspect.	Éléments exprimés en ‰ de matière sèche. N.	P.	K.	Mg.	Fe.	Mn.
	50 p. p. m. de phosphore, atteint de carence.						
Feuilles des extrémités.	Bon	37,4	2,85	34,5	6,62	0,299	0,045
7e et 8e feuilles.....	Apparition limite, symptômes	42,5	3,20	38	6	0,275	0,030
11e et 13e feuilles.....	Symptôme carence	42,5	3,02	38	5,7	0,250	0,013
	5 p. p. m. de phosphore témoin, non atteint.						
Feuilles des extrémités.	Bon	39,4	1,76	35,75	5,05	–	0,102
7e et 8e feuilles.....	»	38,8	1,75	43,25	5,87	0,237	0,047
11e et 13e feuilles.....	»	34,4	1,73	43,25	6,37	0,250	0,042

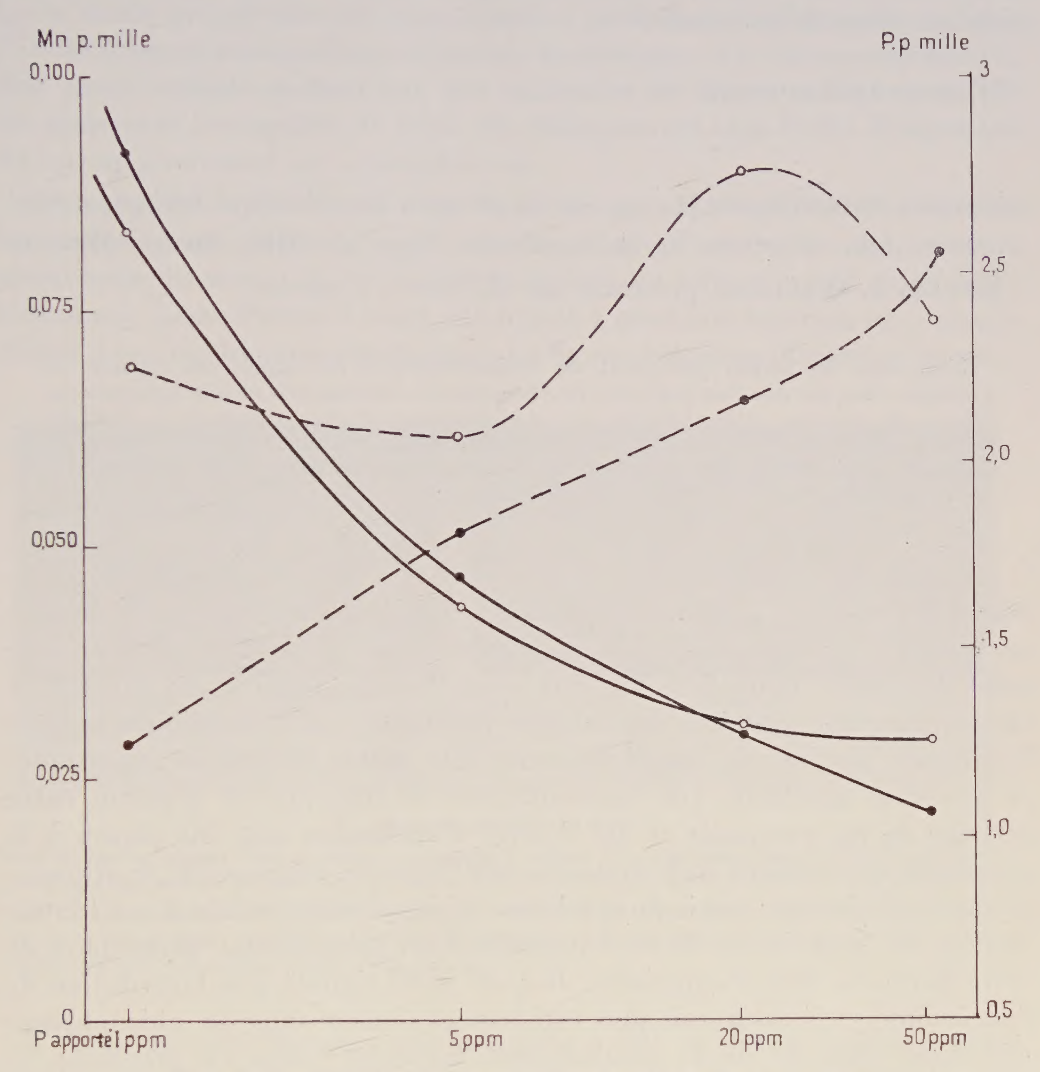
Les taux de K, Mg, N, Fe ne sont pas notablement différents dans les feuilles saines et les feuilles chlorotiques, alors que le taux de phosphore est très supérieur pour les arbres suralimentés en cet élément.

On observe une corrélation négative entre le taux de phosphore et le taux de manganèse dans les feuilles, comme le montre le graphique ci-après.

D'autre part, il est à noter que les arbres ayant reçu des doses élevées de phosphore entraînant une carence en manganèse ont présenté la croissance la plus grande et une persistance du feuillage très au-delà de l'époque de chute observée avec les autres traitements.

Il est certain cependant que, l'activité des ions PO_4 étant très supérieure dans le cas des cultures en solution à celle qu'on atteindra dans les sols en place, la carence en manganèse induite par excès de phosphore ne pourra s'observer en vergers que dans les cas de sols présentant des taux anormalement élevés de ce dernier élément.

Le cas a cependant été relevé sur verger en place par R. Bernhard (*C. R. des Journées fruitières d'Avignon*, 1953), qui a montré la relation existant entre des phénomènes de chlorose et un excès de phosphore dans le sol.



Variations des taux de phosphore et manganèse des feuilles de pêchers (exprimés en $^0/_{00}$ de matière sèche) en fonction de l'alimentation en phosphore (exprimé en p. p. m. dans la solution).

	Moyenne juin-juillet.	Moyenne août-octobre.
Phosphore :	— —○— —	— —●— —
Manganèse :	——●——	——○——

L'ensemble de ces observations en culture sur solution incite à poursuivre la recherche sur l'alimentation en phosphore et manganèse des pêchers dans les vergers, afin de préciser les limites éventuelles d'apports

complémentaires de fumures phosphatées et les modalités de traitement des arbres au manganèse pour lutter contre la chlorose induite.

Il est intéressant de noter enfin que l'analyse foliaire peut permettre de déceler la non-assimilation du manganèse bien avant l'apparition des premiers symptômes visuels.

(*) Séance du 18 mars 1957.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la présence de substances biologiquement actives dans le sérum de schizophrènes.* Note de MM. **Bruno Minz** et **Edward J. Walaszek**, présentée par M. Robert Courrier.

L'injection de sérum provenant de schizophrènes à des lapins est capable de produire chez ces derniers une série de changements fonctionnels et biochimiques au niveau du cerveau : elle engendre des modifications caractéristiques de la réaction corticale à l'adrénaline, une augmentation considérable du taux en substance P et l'apparition d'une substance du type de l'adrénaline ayant la propriété d'inhiber les effets de la sérotonine sur l'utérus isolé de la Ratte.

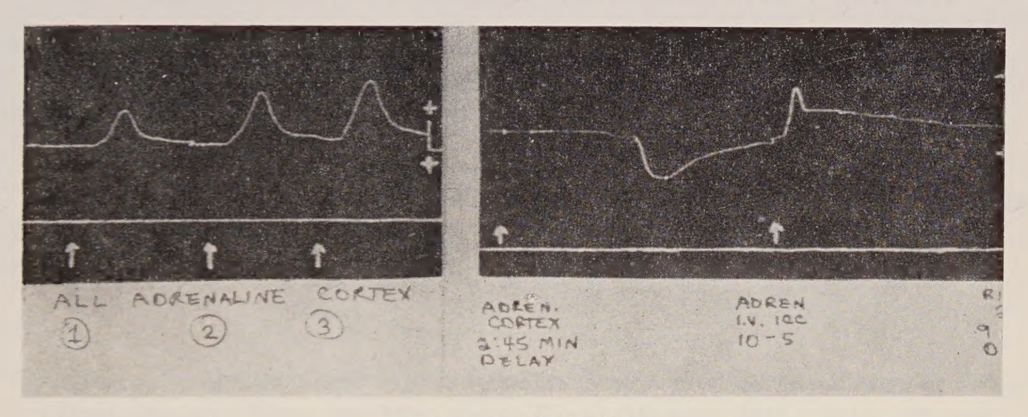
L'introduction de drogues tranquillisantes dans la pratique psychiatrique et l'étude systématique d'effets d'agents hallucinogènes sur l'Homme ont orienté la recherche psycho-pharmacologique et psycho-physiologique vers des voies nouvelles. Le fait que l'administration de substances chimiques peut engendrer des troubles psychiques caractéristiques suggère l'existence possible de corrélations intimes entre altérations somatiques et désordres mentaux. Des ressemblances de structure et d'action entre certains de ces composés et des dérivés d'adrénaline ont fait penser à la possibilité que certains états maladifs, tels l'anxiété, l'agressivité, la stupeur, la catatonie faisant partie du syndrome schizophrène seraient dus à l'intervention de produits ou de sous-produits d'un métabolisme défectueux de cette hormone dans l'organisme. Il a été ainsi signalé que l'oxydation de l'adrénaline se poursuivrait plus rapidement dans le sang de schizophrènes que dans celui de sujets mentalement normaux; mais ce processus ne paraît nullement spécifique [1].

Or, si le syndrome schizophrène était conditionné par une dysfonction cérébrale constamment entretenue par la présence de facteurs toxiques dans le sang circulant, l'injection de sérum provenant d'un tel malade à un animal devrait susciter chez ce dernier l'apparition de réactions cérébrales anormales. Les expériences faisant l'objet de cette étude ont été entreprises dans le but de vérifier cette hypothèse.

Il a été montré auparavant que l'application locale d'une solution concentrée d'adrénaline au niveau de l'aire fronto-pariétale de l'écorce

cérébrale du Lapin provoque une augmentation de la pression artérielle ([2]). L'origine purement centrale de ce phénomène, dû à la libération d'un corps hypertenseur à partir de l'hypothalamus ([3]), a été récemment établie au cours d'une analyse pharmacodynamique détaillée ([4]). Il résulte d'une autre étude précédente que cette réaction peut être sensiblement modifiée par des drogues tranquillisantes comme la réserpine et la chlorpromazine ([5]). Nos essais actuels portant sur une quinzaine de lapins indiquent qu'elle est également susceptible de subir des changements sous l'effet d'injections de sérum provenant de schizophrènes.

Alors que des lapins traités avec du sérum normal présentaient la réaction hypertensive habituelle à l'application corticale d'adrénaline, les animaux ayant reçu du sérum de ces malades, étaient ou réfractaires à ce stimulus hormonal, même lorsqu'il avait été répété à plusieurs reprises, ou y répondaient avec une hypotension tardive. La figure ci-dessous illustre un tel essai.



Pression artérielle du lapin.

Tracé de gauche, obtenu chez un animal ayant reçu du sérum d'un sujet mentalement normal; aux flèches : actions d'applications successives d'adrénaline sur l'aire fronto-pariétale gauche de l'écorce cérébrale.

Tracé de droite, obtenu chez un animal ayant été traité avec du sérum d'un schizophrène; à la première flèche : action d'une application corticale d'adrénaline; à la deuxième flèche : action d'une injection intraveineuse d'adrénaline (1 cm^3 d'une solution à 10^{-5}).

L'allure de cette dernière réponse nous a fait envisager la mise en jeu possible de la substance P, polypeptide de structure chimique encore inconnue, mais dont les propriétés pharmacodynamiques diffèrent nettement de celles de l'acétylcholine, de l'histamine et d'autres vaso-dilatateurs connus. La présence de cette substance a été décelée dans le cerveau et surtout dans la région hypothalamique où elle jouerait un rôle de transmetteur chimique ([6]), ([7]).

Or, nous avons constaté que les cerveaux d'animaux, ayant été traités avec du sérum de schizophrènes, accusent une teneur considérablement plus élevée en substance P que ceux des lapins témoins. Les chiffres obtenus

dans le premier cas variaient de 43 à 116 unités p. g. pour des extraits de cerveau total et de 275 à 312 u. p. g. pour des extraits hypothalamiques, alors que des extraits de cerveau total de lapins normaux contiennent environ 23,4 u. p. g. Les extraits de cerveau d'animaux ayant reçu du sérum de schizophrènes renfermaient en outre une substance qui exerçait une action inhibitrice sur l'effet de la sérotonine (autre transmetteur cérébral hypothétique) sur l'utérus isolé de Ratte et que nous avons identifiée comme étant du type de l'adrénaline.

(1) B. Leach et R. Heath, *Archives of Neurol. Psychiatr.*, 76, 1956, p. 444.
(2) B. Minz, P. Buser et D. Albe-Fessard, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1154.
(3) B. Minz et A. Chamorro, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 454.
(4) A. Chamorro et B. Minz, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 849.
(5) B. Minz, *Fed. Proc.*, 1957 (sous presse).
(6) U. S. V. Euler et J. H. Gaddum, *J. Physiol.*, 72, 1931, p. 74.
(7) A. M. Anim, T. B. B. Crawford et J. H. Gaddum, *J. Physiol.*, 126, 1954, p. 596.

(*University of Kansas, Medical Center, Osawatomie State Hospital, Kansas, U. S. A.*)

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.